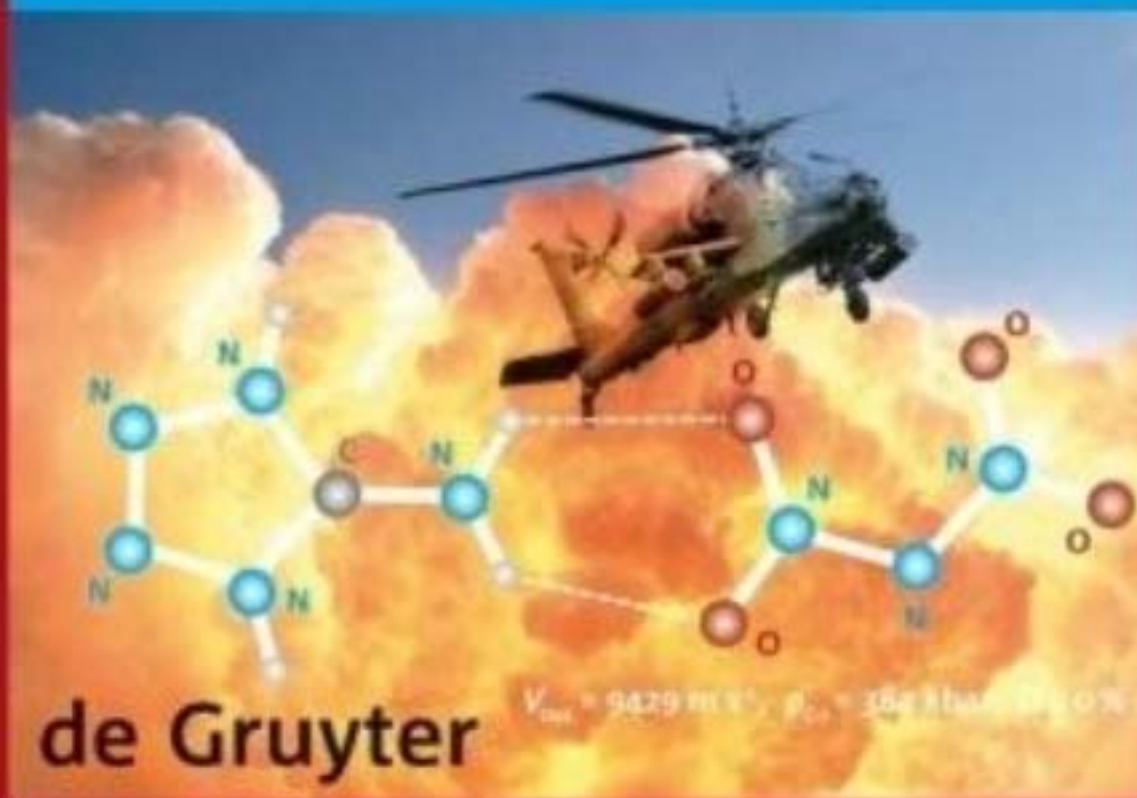


Thomas M. Klapötke

# Chemie der hochenergetischen Materialien



de Gruyter

$V_m = 9429 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ ,  $\rho_s = 182 \text{ kg m}^{-3}$ ,  $\frac{dT}{dP} = 0.01 \text{ K bar}^{-1}$

Klapötke

---

Chemie der hochenergetischen Materialien

„We will not waver; we will not tire; we will not falter;  
and we will not fail. Peace and freedom will prevail.“

*G. W. Bush,  
Presidential Address to the Nation,  
October 7<sup>th</sup> 2001*

Thomas M. Klapötke

---

# Chemie der hochenergetischen Materialien



de Gruyter  
Berlin · New York

Prof. Dr. Thomas M. Klapötke  
Department of Chemistry and Biochemistry  
Ludwig-Maximilians-Universität München  
Butenandtstr. 5–13 (Haus D)  
81377 München  
tmk@cup.uni-muenchen.de

Das Buch enthält 124 Abbildungen und 60 Tabellen.

Das Cover zeigt einen AH-64 Apache und Aminotetrazolium-Dinitramid, einen neuen an der LMU entwickelten Explosivstoff, mit den angegebenen Leistungsdaten: Detonationsgeschwindigkeit =  $9429 \text{ m s}^{-1}$ , Detonationsdruck = 384 kbar, Sauerstoffbilanz = 0%. Der Autor dankt Herrn Dr. Jörg Stierstorfer für die Erstellung des Cover-Bildes.

ISBN 978-3-11-020745-3

*Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek*

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

© Copyright 2009 by Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, 10785 Berlin. – Dieses Werk einschließlich aller seiner Teile ist urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung außerhalb der engen Grenzen des Urheberrechtsgesetzes ist ohne Zustimmung des Verlages unzulässig und strafbar. Das gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen und die Einspeicherung und Verarbeitung in elektronischen Systemen. Printed in Germany.

Satz: Meta Systems GmbH, Wustermark.

Druck und Bindung: AZ Druck und Datentechnik GmbH, Kempten.

Einbandgestaltung: Martin Zech, Bremen.

# Vorwort

Dieses Buch basiert auf einer Vorlesung, die der Autor seit etwa 10 Jahren an der Ludwig-Maximilians-Universität München für Studierende im Master-Studiengang hält und möchte in die Chemie von hochenergetischen Verbindungen einführen. Auch spiegelt das Buch im Wesentlichen die Forschungsinteressen des Lehrstuhls an der LMU wider. Wir haben hier speziell den Titel „Hochenergetische Materialien“ gewählt und nicht „Explosivstoffe“, da wir auch Pyrotechnika, Treibladungspulver und Raketentreibstoffe mit in die Diskussion einbeziehen möchten. Es wird bewusst auf einen detaillierten historischen Überblick verzichtet ebenso wie auf ausführliche mathematische Ableitungen physikalischer Zusammenhänge oder eine vollständige Darstellung des Gebietes. Vielmehr sollen dem Leser die Grundlagen der Chemie der Explosivstoffe vermittelt und ein Einblick in aktuelle Forschungsgebiete gegeben werden.

Das Buch befasst sich sowohl mit der zivilen Anwendung hochenergetischer Verbindungen (z. B. als Treibstoffe für Trägerraketen- und Satellitentriebwerke) als auch mit den vielseitigen Aspekten im militärischen Bereich. Gerade in letzterem hat es in jüngerer Zeit viele neue Herausforderungen für Wissenschaftler auf dem Gebiet der Erforschung hochenergetischer Materialien gegeben, von denen nur einige hier exemplarisch genannt werden sollen:

- Im Gegensatz zu den klassischen Zielen sind im gegenwärtigen weltweiten Kampf gegen den Terrorismus (GWT = global war on terror) neue Ziele wie Tunnel und Höhlen in sehr abgelegenen Wüsten- und Bergregionen hinzugekommen.
- Immer mehr wird der schnelle Respons auf „time-critical targets“, d. h. mobile Ziele wichtig für eine effektive Verteidigungsstrategie.
- Ganz besonders wichtig ist die Erhöhung der Präzision, um Kollateralschäden so weit wie möglich reduzieren zu können. In diesem Zusammenhang muss auf eine effektive Kopplung mit dem Ziel hingearbeitet werden. Dies ist besonders wichtig, da immer mehr Ziele von militärischen bewusst mit stark populierten zivilen Zentren co-lokalisiert werden.
- Während man früher ein Ziel (target) vor Augen hatte, ist es heute die Mission.
- Die Konzeption neuer unbemannter Vehikel (UxV's, x = G, ground; U = underwater; A = air) erfordert neue, noch leistungsfähigere Explosivstoffe.
- Das Interesse an insensitiver Munition (IM) ist nach wie vor eine der wichtigsten Aufgaben bei der Erforschung neuer energetischer Materialien.
- Schließlich bietet das weite Feld der Erhöhung der „survivability“ z. B. durch rauchfreie Treibstoffe und Treibladungspulver, geringere Signatur von Raketen

und nicht zuletzt höherer Energiedichte eine große Herausforderung für die moderne Synthesechemie.

- Nicht zuletzt treten auch ökologische Aspekte immer mehr in den Vordergrund. Beispielsweise wird intensiv nach Blei-freien Initialsprengstoffen als Ersatz für Bleiazid gesucht und im Bereich der sekundären Explosivstoffe wird an der Entwicklung von Alternativen zum toxischen RDX gearbeitet. Auch im Bereich der Raketen-Booster (Aluminium-Ammoniumperchlorat) ist man sehr, aufgrund der Toxizität des  $\text{ClO}_4^-$ -Ions, an Perchlorat-freien Oxidatoren interessiert. Allerdings wird die Leistung neuer hochenergetischer Materialien (fast) immer im Vordergrund stehen, was eine große Herausforderung für synthetisch arbeitende Chemikerinnen und Chemiker sein sollte.

Der vielleicht wichtigste Aspekt dieses Lehrbuches und der damit verbundenen Lehrveranstaltung an der LMU München ist aber, dem drohenden und bereits sehr stark fortgeschrittenen Verlust an Wissen und „know-how“ gerade auf dem Gebiet der Synthese und Handhabung hochenergetischer Stoffe entgegenzuwirken. Schließlich brauchen wir heute und in Zukunft für den zivilen und militärischen Bereich hervorragende Explosivstoffe, Treibladungspulver, Raketentreibstoffe und Pyrotechnika. Und wer sollte besser dazu geeignet sein, solche Substanzen neu zu entwickeln, als gut ausgebildete präparativ arbeitende Chemikerinnen und Chemiker?

Last but not least möchte sich der Autor dieses Buches bei denjenigen bedanken, die durch ihre intensive Mithilfe zum Entstehen dieses Werkes beigetragen haben. Für viele anregende wissenschaftliche Diskussionen gilt Dank den folgenden Kolleginnen und Kollegen: Dr. Betsy M. Rice und Dr. Brad Forch (US Army Research Laboratory, Aberdeen, MD), William H. (Bill) Ruppert (Haifire), Gary Chen (ARDEC), Prof. Dr. Manfred Held (EADS, TDW, Schrobenuhausen), Dr. Ernst-Christian Koch (NATO MSIAC, Brussels), Dr. Miloslav Krupka (OZM, Czech Republic), Dr. Muhamed Sucasca (Brodarski Institute, Zagreb, Croatia), Prof. Konstantin Karaghiosoff (LMU München), Prof. Jürgen Evers (LMU München), Dr. Margaret-Jane Crawford (LMU München), Dr. Jörg Stierstorfer (LMU) sowie vielen meiner derzeitigen und früheren Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter, ohne deren Hilfe dieses Buch nicht hätte geschrieben werden können. Herrn Dipl.-Chem. Norbert Mayr (LMU München) gilt Dank für die Unterstützung bei zahlreichen Hard- und Software-Problemen, Frau Carmen Nowak und Frau Irene S. Scheckenbach (LMU München) Dank für das Erstellen sämtlicher Abbildungen und für das Korrekturlesen eines schwierigen Manuskriptes. Frau Dr. Stephanie Dawson (WdeG) dankt der Autor für die hervorragende und effektive Zusammenarbeit.

München, Juli 2009

*Thomas M. Klapötke*

# Inhalt

<b>1</b>	<b>Einführung</b>	<b>1</b>
1.1	Geschichtlicher Überblick	1
1.2	Neuere Entwicklungen	6
1.2.1	Polymer-gebundene Explosivstoffe	6
1.2.2	Neue sekundäre Explosivstoffe	7
1.2.3	Neue primäre Explosivstoffe	15
1.2.4	Neue Oxidatoren für Feststofftreibstoffe	15
1.3	Definitionen und Begriffe	17
<b>2</b>	<b>Klassifizierung von energetischen Materialien</b>	<b>23</b>
2.1	Primäre Explosivstoffe	23
2.2	Sekundäre Explosivstoffe	26
2.3	Treibladungspulver	32
2.4	Raketentreibstoffe	35
2.4.1	Chemical Thermal Propulsion (CTP)	45
2.5	Pyrotechnika	46
2.5.1	Detonatoren, Igniter, Verzögerungssätze und wärmeerzeugende Pyrotechnika	46
2.5.2	Lichterzeugende Pyrotechnika	49
2.5.3	Decoy Flares (Täuschkörper)	52
2.5.4	Raucherzeugende Munition	58
<b>3</b>	<b>Detonation, Detonationsgeschwindigkeit und Detonationsdruck</b>	<b>63</b>
<b>4</b>	<b>Thermodynamik</b>	<b>69</b>
4.1	Thermodynamische Grundlagen	69
4.2	Rechenmethoden	75
4.2.1	Thermodynamik	75
4.2.2	Detonationsparameter	78
4.2.3	Verbrennungsparameter	82
<b>5</b>	<b>Initiierung</b>	<b>87</b>
<b>6</b>	<b>Experimentelle Charakterisierung von Explosivstoffen</b>	<b>89</b>
6.1	Sensitivitäten	89
6.2	Langzeitstabilitäten	94
6.3	Insensitive Munition	96



VIII	Inhalt	
6.4	Gap-Test . . . . .	98
6.5	Klassifizierung . . . . .	98
<b>7</b>	<b>Spezielle Aspekte zu Explosivstoffen . . . . .</b>	<b>101</b>
7.1	Hohlladungen . . . . .	101
7.2	Detonationsgeschwindigkeiten . . . . .	107
<b>8</b>	<b>Korrelation von elektrostatischen Potentialen mit der Schlagempfindlichkeit . . . . .</b>	<b>113</b>
<b>9</b>	<b>Design neuer energetischer Materialien . . . . .</b>	<b>117</b>
9.1	Klassifizierung . . . . .	117
9.2	Polystickstoff-Verbindungen . . . . .	119
9.3	Stickstoffreiche Verbindungen . . . . .	124
9.3.1	Die Tetrazol- und Dinitramid-Chemie . . . . .	125
9.3.2	Die Tetrazol-/Tetrazin-Trinitroethyl-Chemie . . . . .	132
9.3.3	Ionische Flüssigkeiten . . . . .	137
<b>10</b>	<b>Darstellung von energetischen Materialien . . . . .</b>	<b>139</b>
10.1	Molekulare Baugruppen . . . . .	139
10.2	Nitrierungsreaktionen . . . . .	140
10.3	Verarbeitung . . . . .	145
<b>11</b>	<b>Der sichere Umgang mit energetischen Materialien im Labor . . . . .</b>	<b>147</b>
11.1	Allgemeines . . . . .	147
11.2	Persönliche Schutzausrüstung . . . . .	148
11.3	Labora Ausstattung . . . . .	151
<b>12</b>	<b>Die Zukunft hochenergetischer Materialien . . . . .</b>	<b>153</b>
<b>13</b>	<b>Verwandte Themen . . . . .</b>	<b>159</b>
13.1	Thermobare Waffen . . . . .	159
13.2	Agent Defeat Waffen . . . . .	161
<b>14</b>	<b>Literatur . . . . .</b>	<b>163</b>
<b>15</b>	<b>Anhang . . . . .</b>	<b>169</b>
	Register . . . . .	181

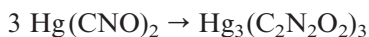
# 1 Einführung

## 1.1 Geschichtlicher Überblick

An dieser Stelle wollen wir keinen vollständigen historischen Überblick geben, sondern nur einige wichtige Meilensteine in der Geschichte der Chemie der Explosivstoffe betrachten (Tab. 1). Mit der zufälligen Entdeckung des **Schwarzpulvers** in China (ca. 220 v. Chr.) begann zwar die Entwicklung der energetischen Materialien, allerdings fand diese Entdeckung für lange Zeit in Europa keine Beachtung, bis im 13. bzw. 14. Jahrhundert der englische Mönch Roger Bacon (1249) und der deutsche Mönch Berthold Schwarz (1320) begannen, die Eigenschaften von Schwarzpulver genauer zu untersuchen. Ende des 13. Jahrhunderts fand Schwarzpulver dann Einzug in den militärischen Bereich und nach Verbesserung der Herstellung durch Corning (1425) wurde die Substanz auch zunehmend als Treibladungspulver für zuerst kleinere und später großkalibrigere Waffen eingesetzt.

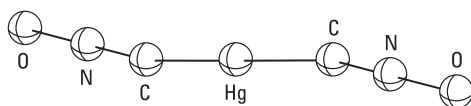
Der nächste Meilenstein folgte dann mit der erstmaligen Synthese des **Nitroglycerins (NG)** durch den italienischen Chemiker Ascanio Sobrero (1846) in kleinen Mengen, welches dann 1863 durch Imanuel Nobel gemeinsam mit seinem Sohn Alfred in einer kleinen Fabrik nahe Stockholm kommerzialisiert wurde (Tab. 1). NG wird am besten durch Zufließenlassen von reinem Glycerin in eine Mischung von Nitriersäure ( $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ ) unter guter Kühlung und Rühren hergestellt. Nach beendeter Reaktion wird das abgeschiedene NG durch mehrfaches Waschen mit Wasser und mit einer schwach alkalischen Sodalösung von der Säure befreit.

Allerdings war NG aufgrund seiner hohen Schlagempfindlichkeit nur schwer zu handhaben und auch die Initiierung mittels Schwarzpulver war oft unzuverlässig. 1864 zerstörte dann eine Explosion, bei der auch Alfreds Bruder Emil ums Leben kam die Fabrik. Noch im gleichen Jahr ersetzte Alfred Nobel das Schwarzpulver durch **Quecksilberfulminat (MF)**,  $\text{Hg}(\text{CNO})_2$ , in den Detonatoren als Initiator für NG. Obwohl  $\text{Hg}(\text{CNO})_2$  bereits seit dem 17. Jahrhundert durch den schwedisch-deutschen Forscher Johann Kunkel von Löwenstern bekannt war, fand es vor Nobel keinerlei praktische Anwendung. Interessant ist anzumerken, dass die Struktur des  $\text{Hg}(\text{CNO})_2$  erst im Jahre 2007 durch die LMU Arbeitsgruppe aufgeklärt werden konnte (Abb. 1) [1,2]. Auch gibt es in der Literatur diffuse Hinweise auf eine thermische Dismutation von MF gemäß der nachstehenden Gleichung, wobei das gebildete Produkt ebenfalls ein Explosivstoff sein soll, der bis etwa 120 °C stabil ist.



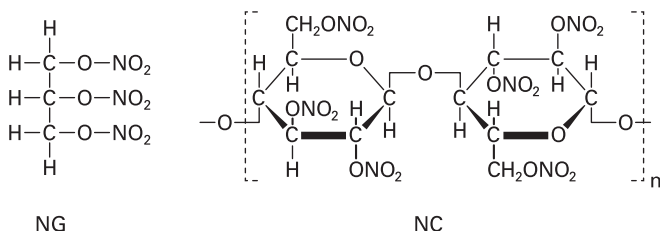
**Tab. 1** Historische Übersicht über einige wichtige als sekundäre Explosivstoffe eingesetzte Verbindungen.

Substanz	Akronym	Entwicklung	Anwendung	Dichte/g cm <sup>-3</sup>	Explosive Power
Schwarzpulver	BP	1250–1320	1425–1900	ca. 1.0	
Nitroglycerin	NG	1863	nur in TLPs	1.60	170
Dynamit	Dy	1867	nur zivil	variiert	variiert
Pikrinsäure	PA	1885–1888	WW I	1.77	100
Nitroguanidin	NQ	1877	meist in TLPs	1.71	99
Trinitrotoluol	TNT	1880	WW I	1.64	116
Nitropenta	PETN	1894	WW II	1.77	167
Hexogen	RDX	1920–1940	WW II	1.82	169
Octogen	HMX	1943	WW II	1.96 ( $\beta$ -Form)	169
Hexanitrostilben	HNS	1913	1966	1.74	
Triaminotrinitrobenzol	TATB	1888	1978	1.93	
HNIW	CL-20	1987	in Erprobung	2.1 ( $\epsilon$ -Form)	

**Abb. 1** Molekülstruktur von Quecksilberfulminat (MF),  $\text{Hg}(\text{CNO})_2$ .

Nach einer weiteren verheerenden Explosion im Jahre 1866 gelang es dann schließlich Alfred Nobel durch das Aufsaugen des NG (75%) mittels Kieselgur (25%), die Substanz für einen sicheren Einsatz als „Guhr Dynamit“ (Patent 1867) zur Anwendungsreife zu bringen. Trotz des großen Erfolgs von Dynamit im zivilen Bereich, fand diese Formulierung im militärischen Sektor bis heute keine bedeutende Anwendung.

Ein wesentlicher Vorteil des NG gegenüber dem Schwarzpulver (75%  $\text{KNO}_3$ , 10%  $\text{S}_8$ , 15% Holzkohle) ist darin zu sehen, dass es den Oxidator (Nitrato-Gruppen) und den Brennstoff (C-H-Gerüst) in einem Molekül vereinigt trägt (Abb. 2), während beim Schwarzpulver der Oxidator ( $\text{KNO}_3$ ) und der Brennstoff ( $\text{S}_8$ , Holzkohle) physikalisch gemischt werden müssen.

**Abb. 2** Molekülstrukturen von Nitroglycerin (NG) und Nitrocellulose (NC).

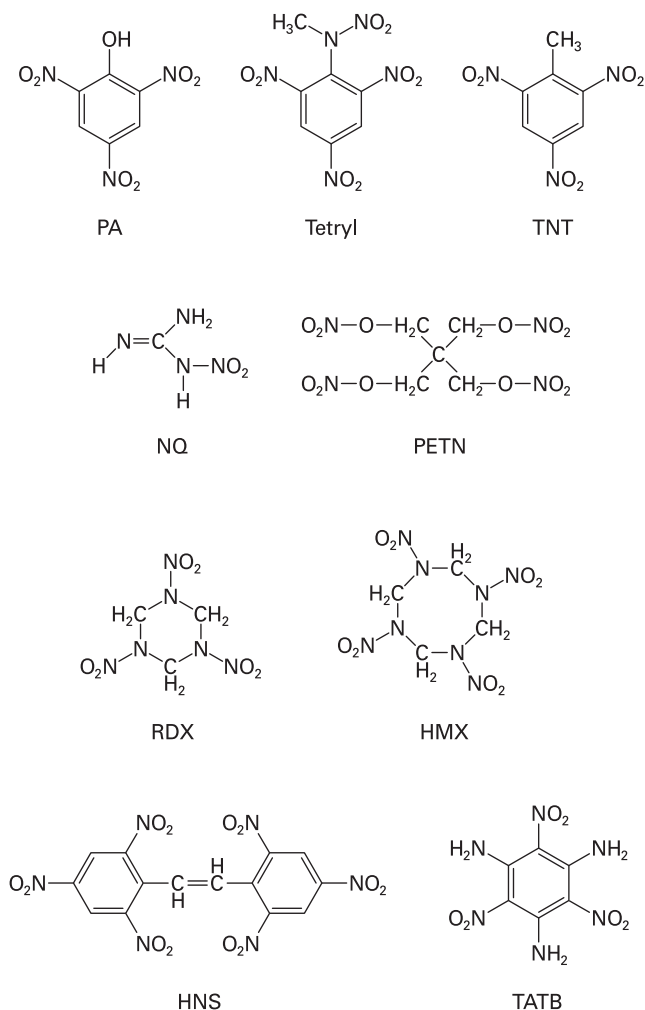
Etwa zeitgleich zur Erforschung des NG wurden von verschiedenen Gruppen auch Untersuchungen zur Nitrierung von Cellulose und der Herstellung von **Nitrocellulose (NC)** unternommen. Seit 1875 arbeitete Alfred Nobel auf dem Gebiet der Formulierung von NG mit NC (Sprengelatine), was 1888 mit der Einführung von Ballistit (49% NC, 49% NG, 2% Benzol und Campher), dem ersten rauchfreien Treibladungspulver endete. (Das 1889 in Großbritannien entwickelte Corodite hat eine sehr ähnliche Zusammensetzung.) Mischungen von NG oder Dynamit mit Ammoniumnitrat (AN) wurden ab 1867 auch zunehmend im Bereich der zivilen Nutzung dieses Sprengstoffes eingesetzt. Seit etwa der Mitte des 20. Jahrhunderts (~ 1950) wird AN auch häufig als ANFO (Ammonium Nitrate Fuel Oil) im zivilen Bereich (Minen, Steinbrüche etc.) eingesetzt.

**Pikrinsäure (PA)** wurde bereits 1742 von Glauber erwähnt, fand aber erst Ende des 19. Jahrhunderts (1885–1888) Einzug in die Anwendung und ersetzte ab diesem Zeitpunkt Schwarzpulver bei allen militärischen Operationen weltweit (Abb. 3). Am besten wird PA durch Lösen von Phenol in Schwefelsäure und Nitrierung der entstandenen Phenol-2,4-disulfonsäure mit Salpetersäure hergestellt. Eine direkte Nitrierung von Phenol mit Nitriersäure ist nicht möglich, da Phenol durch die oxidierend wirkende Salpetersäure zersetzt würde. Da die Sulfonierung reversibel ist, lassen sich die  $-\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppen beim Kochen der Disulfonsäure mit konzentrierter Salpetersäure durch  $-\text{NO}_2$ -Gruppen ersetzen, wobei gleichzeitig auch die dritte Nitrogruppe eingeführt wird. Obwohl reine PA als sekundärer Explosivstoff relativ sicher zu handhaben ist, führt doch die Anwesenheit von Feuchtigkeit zu Korrosion der Hülsen von Granaten und Patronen und damit zur Ausbildung weit sensitiverer Metall-Pikrat-Salze, die zu den primären Explosivstoffen zählen.

**Tetryl** wurde ebenfalls Ende des 19. Jahrhunderts entwickelt (Abb. 3) und repräsentiert den ersten Nitroamino- (kurz: Nitramin-) Sprengstoff. Am besten wird Tetryl durch Lösen von Monomethylanilin in Schwefelsäure und Eintragen der Lösung unter Kühlung in Salpetersäure gewonnen. Einsatz = milit. Booster.

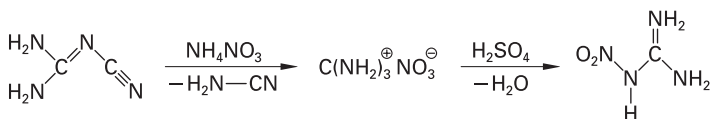
Die oben genannten Nachteile der PA konnten durch die Einführung von **Trinitrotoluol (TNT)** vermieden werden. Im Jahre 1880 synthetisierte der deutsche Chemiker Hepp erstmals reines 2,4,6-TNT (Abb. 3) und bereits in den frühen Jahren des 20. Jahrhunderts ersetzte TNT die PA fast vollständig und wurde zum Standard-Explosivstoff während des 1. Weltkriegs. TNT kann durch direkte Nitrierung von Toluol mit Nitriersäure hergestellt werden. Allerdings bereiten durch Schmelzgießverfahren hergestellte Formulierungen auf TNT-Basis oft Sensitivitätsprobleme und erfüllen z. T. nicht die Anforderungen für insensitive Munition (IM). Als eine mögliche Alternative für TNT wird derzeit 2,4-Dinitroanisol (DNAN) diskutiert.

**Nitroguanidin (NQ)** wurde zwar bereits 1877 von Jouselin synthetisiert (Abb. 3), fand aber während des 1. und 2. Weltkriegs nur begrenzte Anwendung, z. B. in Formulierungen mit AN in Mörsergranaten. In jüngerer Zeit wird NQ in dreibasischen Treibladungspulvern (zusammen mit NC und NG) eingesetzt, wobei es gegenüber zweibasischen Pulvern (NC und NG) kein Mündungsfeuer zeigt und durch eine



**Abb. 3** Molekülstrukturen von Pikrinsäure (PA), Tetryl, Trinitrotoluol (TNT), Nitroguanidin (NQ), Pentaerythritoltetranitrat (PETN), Hexogen (RDX), Octogen (HMX), Hexanitrostilben (HNS) und Triaminotrinitrobenzol (TATB).

niedrigere Verbrennungstemperatur zur Erhöhung der Lebenszeit des Rohrlaufs beiträgt. Die Synthese von NQ gelingt durch Umsetzung von Dicyandiamid mit Ammoniumnitrat zu Guanidinnitrat und anschließende Wasserabspaltung mittels konzentrierter Schwefelsäure:



Die im 2. Weltkrieg neben TNT am meisten verwendeten sekundären Explosivstoffe waren Hexogen (RDX) und **Pentaerythritoltetranitrat (Nitropenta, PETN)** (Abb. 3). Da PETN sensibler und chemisch instabiler ist als RDX, war RDX der am meisten eingesetzte Explosivstoff. Eine Formulierung aus 50 % TNT und 50 % PETN (+ Wachs) ist unter dem Namen „Pentolite“ bekannt (z. B. für Granaten und Detonatoren). PETN kann relativ leicht durch Nitrierung von Pentaerythritol hergestellt werden. Hierzu wird Pentaerythritol unter guter Kühlung in konzentrierte Salpetersäure eingetragen. Der größte Teil des gebildeten PETN kristallisiert hierbei aus der Säure aus. Zur Ausfällung des Restes genügt ein Verdünnen auf ca. 70 %  $\text{HNO}_3$ . Das gewaschene Rohprodukt wird zur Reinigung aus Aceton umkristallisiert.

**Hexogen (RDX)** wurde erstmals 1899 von Henning synthetisiert, allerdings im Bereich der medizinischen Forschung. (*Anmerkung:* auch NG und PETN werden in der Medizin wegen ihrer gefäßerweiternden Wirkung (Freisetzung von Stickstoffmonoxid) als Mittel bei Angina Pectoris, Herzinsuffizienz verwendet. Herzinfarkte werden auch als „nitroresistent“ bezeichnet, da bei einem Verschluss der Koronararterien die vasodilatative Wirkung des freigesetzten Stickstoffmonoxids keinen therapeutischen Effekt hat.) 1920 gelang es Herz erstmals, RDX durch Direktnitrierung von Hexamethylentetramin zu synthetisieren, kurz darauf entwickelte Hale (Picatinny Arsenal) einen Prozess, der RDX mit 68 % Ausbeute lieferte. Die dann im 2. Weltkrieg wichtigsten Prozesse waren

1. der Bachmann-Prozess, der RDX in hoher Ausbeute, aber stets mit 8–12 % HMX-Verunreinigung lieferte (Typ B RDX) und
2. der Brockman-Prozess, der reines RDX produzierte (Typ A RDX).

Gegen Ende des 2. Weltkriegs wurde auch **Octogen (HMX)** erhältlich und bis heute basieren nahezu alle im militärischen Bereich im großen Maßstab (nicht für Spezialanwendungen) eingesetzten Explosivstoffe auf Formulierungen, die TNT, RDX und HMX enthalten (Tab. 2).

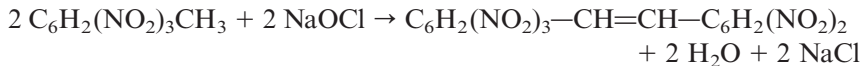
Seit 1966 werden **Hexanitrostilben (HNS)** und seit 1978 **Triaminotrinitrobenzol (TATB)** hergestellt (Abb. 3). Bei beiden sekundären Explosivstoffen handelt es sich

**Tab. 2** Zusammensetzung wichtiger Explosivstoff-Formulierungen.

Name	Zusammensetzung
Composition A	88,3 % RDX, 11,7 % nicht-energetische Plastifizierungsmittel
Composition B	60 % RDX, 39 % TNT, 1 % Binder (Wax)
Composition C4	90 % RDX, 10 % Polyisobutylen
Octol	75 % HMX, 25 % RDX
TORPEX <sup>a</sup>	42 % RDX, 40 % TNT, 18 % Aluminium
PBXN-109	64 % RDX, 20 % Aluminium, 16 % Binder

<sup>a</sup> Eine australische Weiterentwicklung des Torpex ist unter dem Namen H6 bekannt und enthält ebenfalls RDX, TNT und Aluminium. Beispielsweise wurde H6 als Explosivstoff in der MOAB-Bombe (Massive Ordnance Air Blast bomb) eingesetzt. Die MOAB (auch GBU-43/B) ist mit einer Nutzlast an Explosivstoff von ca. 9500 kg eine der größten je eingesetzten Bomben.

um thermisch außerordentlich stabile Verbindungen, die gerade bei der NAVY (fuel fires) und im Erdölbereich von großem Interesse sind (Abb. 3). Speziell HNS ist ein temperaturbeständiger Explosivstoff, der insbesondere bei Sprengungen in sehr heißen Erdöllagerstätten zum Einsatz kommt. HNS ist weniger brisant als RDX, besitzt aber einen höheren Schmelzpunkt von ca. 320 °C. HNS kann direkt aus TNT durch Oxidation mittels Natriumhypochlorit in Methanol/THF-Lösung synthetisiert werden.



TATB wird durch Nitrierung von Trichlorbenzol und anschließende Umsetzung des Trichlortrinitrobenzols mit Ammoniak-Gas in Benzol oder Xylol erhalten.

Wie wir oben gesehen haben, ist die Zahl der zur Herstellung sekundärer Sprengstoffe geeigneten Verbindungen, die in der Geschichte bis nach dem 2. Weltkrieg eingesetzt wurden, relativ klein und überschaubar (Tab. 1 und 2). Wie wir ferner aus den Tabellen 1 und 2 entnehmen können, besitzen die leistungsfähigsten der heute eingesetzten Explosivstoffe (RDX und HMX; TNT wird lediglich noch wegen seiner Schmelz-Gießbarkeit verwendet) relativ hohe Dichten und vereinen Oxidator (Nitro- bzw. Nitramino-Gruppe) und Brennstoff (C-H-Gerüst) in einem Molekül. Einer der leistungsfähigsten modernen Explosivstoffe wurde 1987 vom NAWC in China Lake entwickelt und ist unter dem Pseudonym **CL-20** bekannt (Abb. 7, Tab. 1). Hierbei handelt es sich um eine Verbindung, die aufgrund ihrer Käfigspannung und der Anwesenheit von Nitramin-Gruppen, kombiniert mit der hohen Dichte von ca. 2 g cm<sup>-3</sup>, deutlich bessere Leistungsdaten aufweist als RDX oder HMX. Allerdings hat CL-20 aufgrund der recht hohen Sensitivität der  $\epsilon$ -Form und sicher nicht zuletzt aufgrund der hohen Synthesekosten bislang noch keine breite Anwendung gefunden.

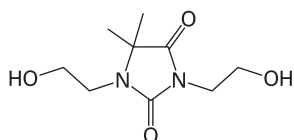
## 1.2 Neuere Entwicklungen

### 1.2.1 Polymer-gebundene Explosivstoffe

Um die Sensitivität zu reduzieren und die Handhabung zu erleichtern, hat man sich seit etwa 1950 mit der Erforschung sogenannter Polymer-gebundener Explosivstoffe (PBX), oder plastischer Explosivstoffe (nicht „Plastik-Sprengstoffe“!) beschäftigt. Hierbei wird versucht, den kristallinen sekundären Explosivstoff in eine Polymer-Matrix einzubringen. Einer der prominentesten Vertreter ist das „**Semtex**“. Erfunden wurde Semtex 1966 von Stanislav Brebera, einem Chemiker der VCHZ Synthesia in Semtin (daher der Name), einem Vorort von Pardubice, Tschechien. Semtex besteht zu variierenden Anteilen aus PETN und RDX, als polymere

Matrix wird in der Regel Polyisobutylen verwendet, als Plastifizierungsmittel dient meist Phthalsäure-n-octylester. Andere Polymer-Matrices können beispielsweise Polyurethane, Polyvinylalkohol, Teflon, Viton, Kel-F oder Polyester sein.

Oft bestehen aber Probleme, den polaren Nitramin-Explosivstoff (RDX) mit dem nicht-polaren Polymer (Polybutadien oder Polypropylen) zu vereinigen. Hierzu werden Additive als Bindungsverstärker eingesetzt. Beispielsweise hat sich Dantacol (DHE) als polarer Bindungsvermittler bewährt (Abb. 4).



**Abb. 4** Molekülstruktur von Dantacol (DHE).

Ein Problem bei den Polymer-gebundenen Explosivstoffen ist allerdings, dass durch die Anwesenheit nichtenergetischer polymerer Binder und Plastifizierungsmittel, die Leistung des eigentlichen sekundären Explosivstoffes reduziert wird. Daher versucht man, diesen „Verlust an nutzbarer Energie“ durch die Einführung energetischer Binder und Plastifizierungsmittel zu verhindern. Die prominentesten Beispiele für **energetische Binder** sind (Abb. 5a):

- poly-GLYN, Poly(glycidyl)nitrat,
- poly-NIMMO, Poly(3-nitratomethyl-3-methyl-oxetan),
- GAP, Glycidylazid-Polymer,
- poly-AMMO, Poly(3-azidomethyl-3-methyl-oxetan),
- poly-BAMO, Poly(3,3-bis-azidomethyl-oxetan).

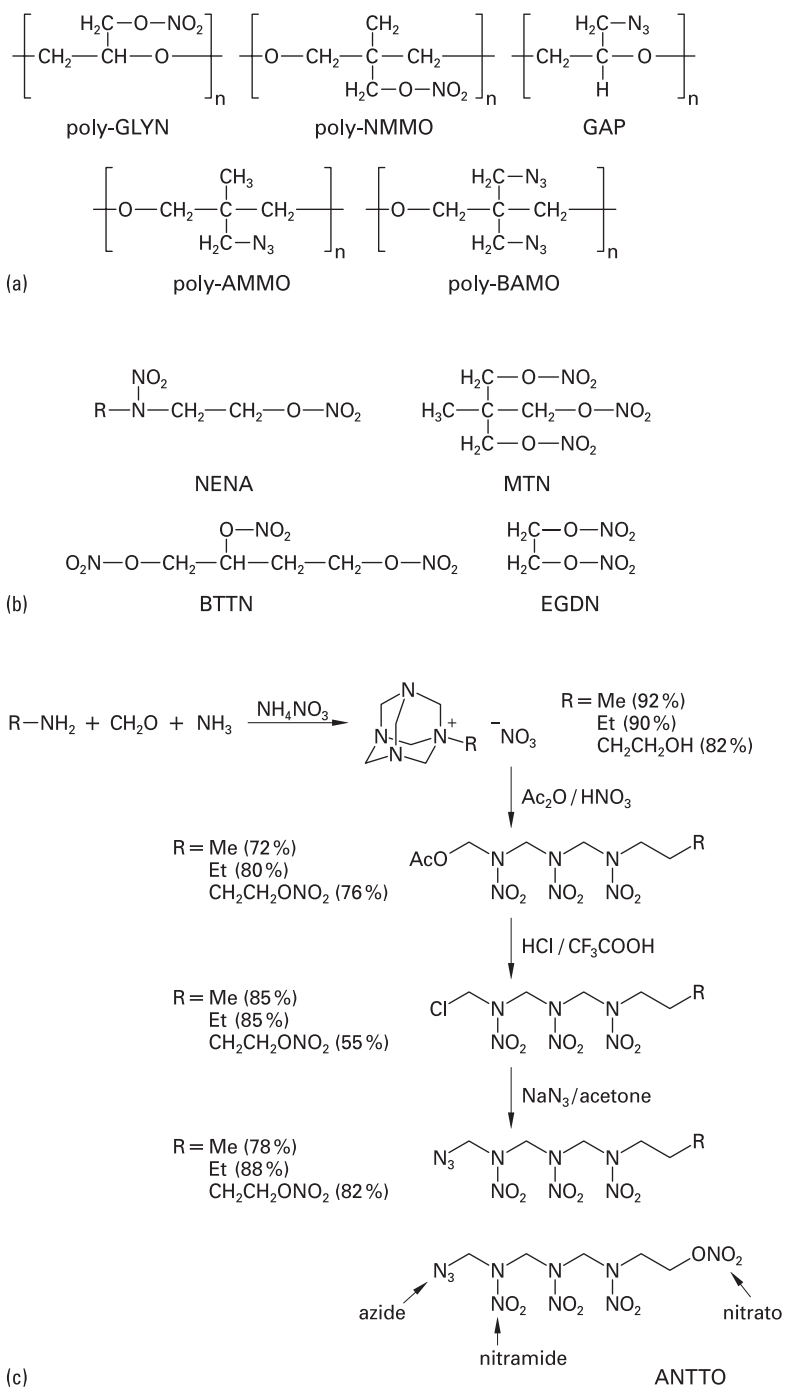
Beispiele für **energetische Plastifizierungsmittel** sind (Abb. 5b):

- NENA-Verbindungen, Alkylnitratoethylnitramine,
- EGDN, Ethylenglycoldinitrat,
- MTN, Metrioltrinitrat,
- BTTN, Butan-1,2,4-trioltrinitrat.

### 1.2.2 Neue sekundäre Explosivstoffe

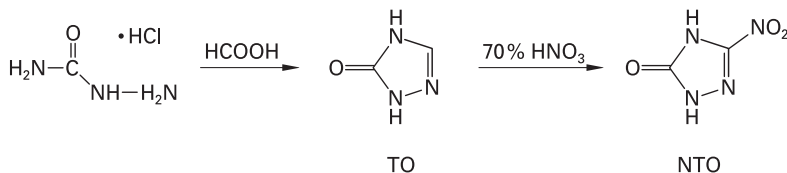
Zu den „modernen“ sekundären Explosivstoffen, die sich derzeit in der Erforschung befinden, gehören **5-Nitro-1,2,4-triazol-3-one (NTO)**, **1,3,3-Trinitroazetidin (TNAZ)**, **Hexanitrohexaazawurtzitan (HNIW, CL-20)** und **Octanitrocuban (ONC)** (Abb. 7). NTO findet bereits Anwendung als sehr insensitives energetisches Material in Gasgeneratoren (Airbags) sowie in einigen Polymer-gebundenen Explosivstoffen. NTO wird gewöhnlich in einem Zwei-Stufen-Prozess aus Semicarbazid-



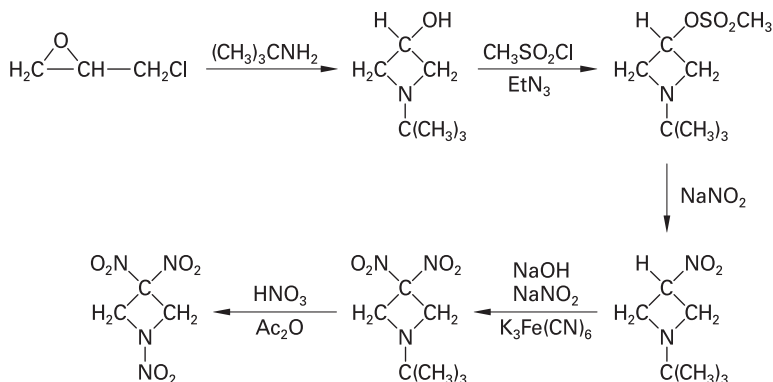


**Abb. 5** Energetische Binder (a) und energetische Plastifizierungsmittel (b). Synthese einer NENA-Verbindung, ANTTO (c).

Hydrochlorid mit Ameisensäure unter Ausbildung von 1,2,4-triazol-5-one (TO) und anschließende Nitrierung mit 70%iger Salpetersäure gewonnen:

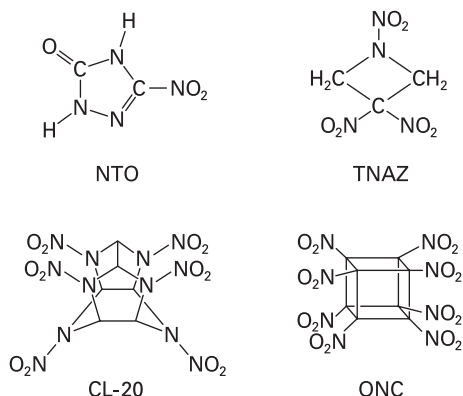


**TNAZ** wurde erstmals 1983 synthetisiert und vereinigt sowohl C-Nitro wie auch Nitramin-Einheiten in einem gespannten Vierringmolekül. Es gibt verschiedene Synthesewege, die zu TNAZ führen. Alle schließen mehrere Reaktionsschritte ein. Eine Möglichkeit ist in Abbildung 6 gezeigt und geht von Epichlorhydrin und *t*-Bu-Amin aus. Breitere Anwendung scheint die Verbindung bislang allerdings noch nicht gefunden zu haben.

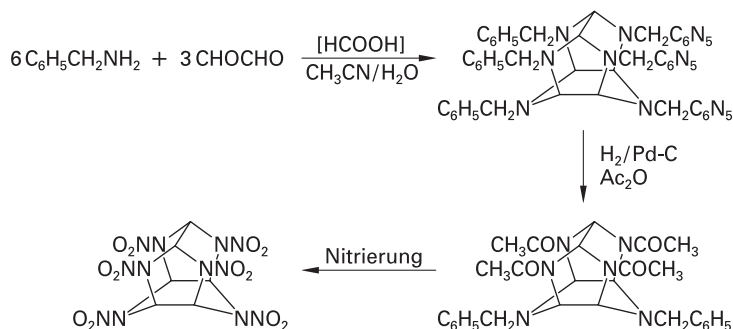


**Abb. 6** Synthese von 1,3,3-Trinitroazetidin (TNAZ).

Die beiden sicher prominentesten „neuen“ hochenergetischen und gespannten Käfig-Verbindungen sind die Spezies **CL-20** (1987, A. Nielsen) und **ONC** (1997, Eaton). Während CL-20 für Forschungs- und Entwicklungszwecke bereits im 100-kg-Maßstab hergestellt wird (z. B. von SNPE oder Thiokol) sind ONC (und auch Heptanitrocuban, 2000) aufgrund der sehr schwierigen Synthese lediglich im mg-bis g-Maßstab verfügbar. Nach anfänglich großer Euphorie über die Synthese des CL-20 vor über 20 Jahren muss man heute allerdings feststellen, dass sich viele Erwartungen bislang noch nicht erfüllt haben und die meisten Explosivstoffformulierungen immer noch auf RDX basieren (s. Tab. 2). Ein großes Problem mit CL-20 ist, dass die Verbindung in verschiedenen Polymorphen auftritt, die deutlich unterschiedliche Dichten, Sensitivitäten und Leistungen besitzen. Wenn nun beispielsweise ein wenig sensitives Polymorph in einer Formulierung eingesetzt werden soll und sich dieses über Jahre in eine viel empfindlichere Form umwandelt, so kann dies große praktische Schwierigkeiten mit sich bringen.



**Abb. 7** Molekülstrukturen von 5-Nitro-1,2,4-triazol-3-one (NTO), 1,3,3-Trinitroazetidin (TNAZ), Hexanitrohexaazawurtzitan (CL-20) und Octanitrocuban (ONC).

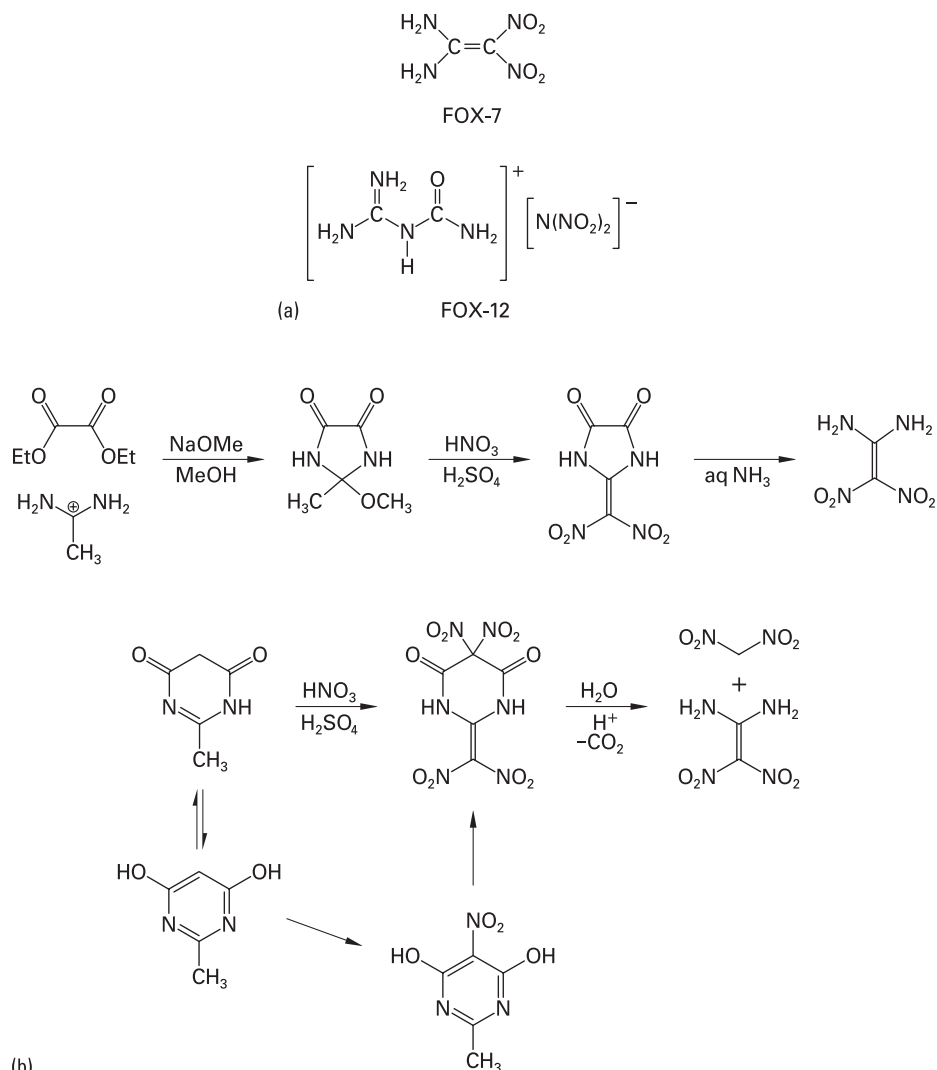


**Abb. 8** Synthese von Hexanitrohexaazawurtzitan (CL-20).

Als Edukt für die Synthese von CL-20 wird Hexabenzyl-hexaazaisowurtzitan (**1**) durch säurekatalysierte Kondensations-Reaktion aus Benzylamin und Glyoxal hergestellt (Abb. 8). Anschließend wird **1** in Essigsäureanhydrid unter 1 bar Wasserstoff am Pd-C-Katalysator zu Tetraacetyl-dibenzyl-hexaazaisowurtzitan (**2**) hydriert. Die Nitrierung von **2** schließlich liefert CL-20.

Zwei weitere neue energetische Materialien wurden von der schwedischen Defense-Agency FOI von N. Latipov vorgestellt. Hierbei handelt es sich um die Verbindungen **FOX-7** und **FOX-12** (Abb. 9). Unter FOX-7 oder DADNE (Diamino-dinitro-ethen) versteht man die Verbindung 1,1-Diamino-2,2-dinitro-ethen:  $(\text{O}_2\text{N})_2\text{C}=\text{C}(\text{NH}_2)_2$ . Die Synthese von FOX-7 umfasst immer mehrere Reaktionsschritte. Zwei Wege, auf denen FOX-7 hergestellt werden kann sind in Abbildung 9b gezeigt. FOX-12 oder GUDN ist das Guanylharnstoff-Dinitramid:  $[\text{H}_2\text{N}-\text{C}(=\text{NH}_2)-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}_2]^+[\text{N}(\text{NO}_2)_2]^-$ .

Interessant ist anzumerken, dass FOX-7 das gleiche C/H/N/O-Verhältnis besitzt wie RDX und HMX. Beide Verbindungen, FOX-7 und FOX-12 kommen zwar in



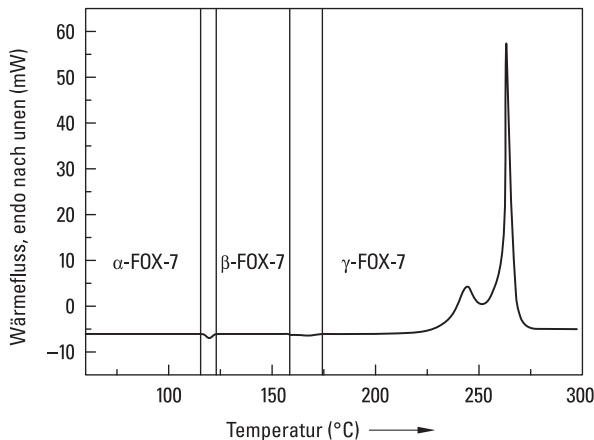
**Abb. 9** (a) Molekülstrukturen von FOX-7 und FOX-12. (b) Zwei mögliche Synthesewege zur Darstellung von FOX-7.

ihrer Leistung nicht ganz an das RDX heran, sind dafür aber wesentlich insensitiver und daher interessant als „insensitive munitions“ (IM). Eine Übersicht über charakteristische Daten von FOX-7 und FOX-12 findet sich in Tabelle 3.

FOX-7 existiert in mindestens drei verschiedenen Modifikationen ( $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$ ), wobei sich die  $\alpha$ -Form bei 389 K reversibel in die  $\beta$ -Form umwandelt (Abb. 10) [2]. Die  $\beta$ -Form wiederum wandelt sich bei 435 K in die  $\gamma$ -Form um, diese Phasenumwandlung ist allerdings nicht reversibel, so dass die  $\gamma$ -Form bei 200 K gequentscht werden kann. Zersetzung der  $\gamma$ -Form ist bei 504 K zu beobachten. Strukturell

**Tab. 3** Charakteristische Daten von FOX-7 und FOX-12.

	FOX-7	FOX-12	RDX
Detonationsdruck, $p_{C-J}$ / kbar	340	260	347
Detonationsgeschwindigkeit, $D$ / m s <sup>-1</sup>	8870	7900	8750
Schlagempfindlichkeit / J	25	> 90	7.5
Reibeempfindlichkeit / N	> 350	> 352	120
ESD / J	ca. 4.5	> 3	0.2

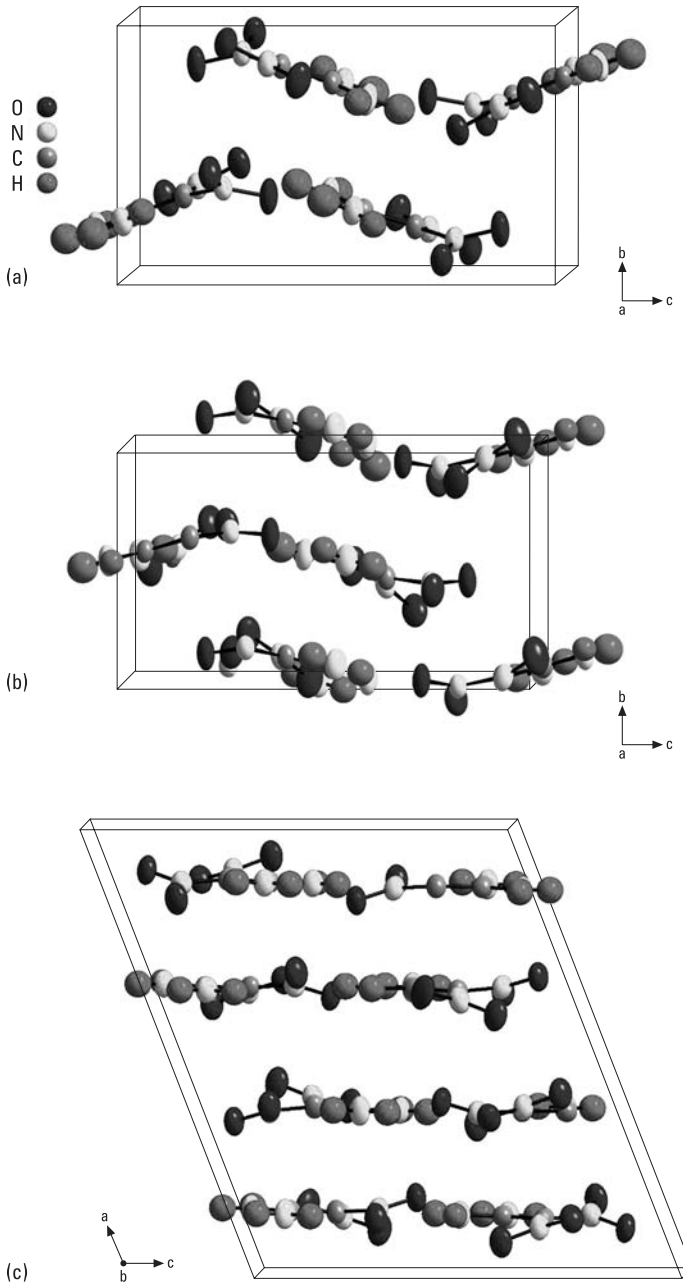
**Abb. 10** DSC-Plot von FOX-7.

unterscheiden sich die drei Polymorphe nur wenig, wobei die Planarität der aus einzelnen FOX-7 aufgebauten Schichten von  $\alpha$  über  $\beta$  zu  $\gamma$  hin zunimmt (Abb. 11).

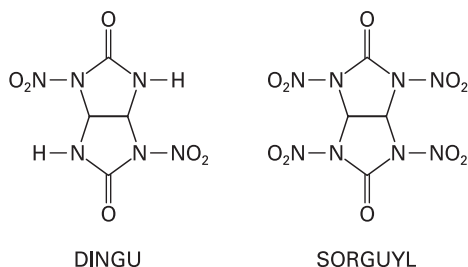
Ebenfalls zu den insensitiven Explosivstoffen gehört die Verbindung **Dinitroglycoluril (DINGU)**, die bereits 1888 entwickelt wurde. Die Reaktion zwischen Glyoxal ( $\text{O}=\text{CH}-\text{CH}=\text{O}$ ) und Harnstoff ergibt Glycoluril, welches mit 100%iger Salpetersäure leicht weiter zu DINGU nitriert werden kann. Die Weiternitrierung mit einem  $\text{HNO}_3/\text{N}_2\text{O}_5$ -Gemisch liefert **Tetranitramin SORGUYL**. Letztere Verbindung ist wegen der hohen Detonationsgeschwindigkeit ( $9150 \text{ m s}^{-1}$ ) und der hohen Dichte ( $2.01 \text{ g cm}^{-3}$ ) von Interesse (Abb 12).

Eine weitere Klasse erst in jüngerer Zeit untersuchter Explosivstoffe sind die organischen Peroxide. Zu der Klasse der (organischen/kovalenten) Peroxide zählen die folgenden Verbindungen:

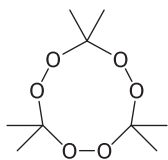
- $\text{H}_2\text{O}_2$ ,
- Persäuren,  $\text{R}-\text{C}(\text{O})-\text{OOH}$ ,
- Perseter,  $\text{R}-\text{C}(\text{O})-\text{OO}-\text{R}'$ ,
- Perether,  $\text{R}-\text{O}-\text{O}-\text{R}'$ ,
- Peracetale,  $\text{R}'_2\text{C}-(\text{OOR})_2$ .



**Abb. 11** Molekülstrukturen von  $\alpha$ -FOX-7 (a),  $\beta$ -FOX-7 (b) und  $\gamma$ -FOX-7 (c).



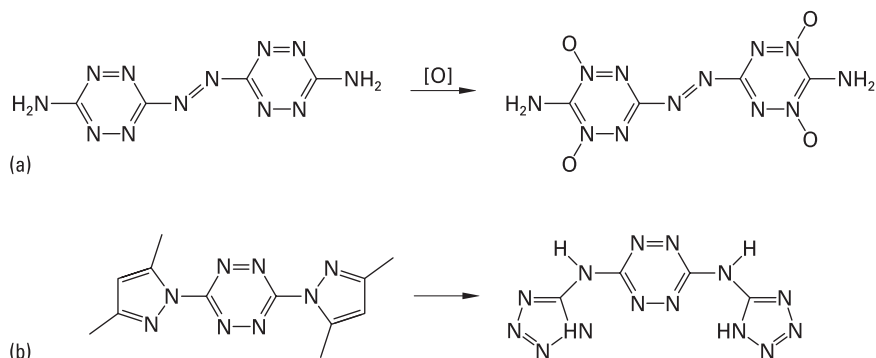
**Abb. 12** Molekülstrukturen von Dinitroglycoluril (DINGU) und Tetranitramin (SOR-GUYL).



**Abb. 13** Molekülstruktur von Triacetontriperoxid (TATP).

Beispielsweise entsteht **Triacetontriperoxid (TATP, Abb. 13)** bei Einwirken von Wasserstoffperoxid auf Aceton in Gegenwart verdünnter Säuren als Katalysator. Wie die meisten organischen Peroxide ist auch TATP instabil und kann durch Stoß, Wärme oder Reibung zerfallen und heftig detonieren. Die geringe Stabilität sowie die hohe Schlag- (0.3 J) und Reibeempfindlichkeit (0.1 N) der Verbindung lassen aber einen Einsatz im militärischen Bereich nur wenig wahrscheinlich erscheinen. Ebenso gibt es große Schwierigkeiten bei der kommerziellen Herstellung solcher Peroxide. Andererseits sind die Edukte relativ leicht zugänglich, so dass gerade die Substanzklasse der organischen Peroxide häufig von Terroristen und Selbstmordattentätern, die eine hohe Risikobereitschaft zeigen, eingesetzt wird. Dies wurde in den letzten Jahren besonders in Israel, aber auch in den USA und im U.K. beobachtet. Umso wichtiger ist eine sichere und zuverlässige Detektion solcher Verbindungen. Neben experimentell-analytischen Methoden wie der Massenspektrometrie, und der UV-Spektroskopie eignen sich hierzu besonders ausgebildete Hunde, die als EDDs (explosive detection dogs) zum Einsatz kommen. Für das Training solcher EEDs mit kleinsten Mengen sehr sensibler Explosivstoffe haben sich sogenannte Schnüffelkörper geeignet, die auf Zeolith-Basis diese energetischen Materialien eingelagert enthalten. Typische, von Terroristen verwendete organische Peroxide (HMEs = homemade explosives) neben TATP sind: Hexamethylen-Triperoxid-Diamin (HMTD), Methyl-Ethyl-Keton-Peroxid (MEKP) und Diaceton-Diperoxid (DADP).

Anders sieht es mit der Klasse der N-Oxide aus. Beispielsweise liefert die Oxidation von 3,3'-azobis(6-amino-1,2,4,5-tetrazin) in  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  unter Anwesenheit von Trifluoressigsäureanhydrid das korrespondierende N-Oxid (Abb. 14). Diese



**Abb. 14** Synthese eines N-Oxids (a) und des 3,6-bis(1H-1,2,3,4-tetrazol-5-ylamino)-s-tetrazins (b).

Verbindung zeigt bei guter Dichte von  $1.88 \text{ g cm}^{-3}$  nur mäßige Schlag- und Reibempfindlichkeit.

Ein anderes Tetrazin, 3,6-bis(1H-1,2,3,4-tetrazol-5-ylamino)-s-tetrazin, konnte unlängst aus der Vorstufe bis(pyrazolyl)tetrazin synthetisiert werden (Abb. 14). Interessant ist bei den Tetrazin-Verbindungen, dass diese die Möglichkeit zur Ausbildung von  $\pi$ -stacking-Wechselwirkungen haben. Letztere beeinflussen viele physikalische Eigenschaften oft günstig, wie z. B. die elektrostatische Empfindlichkeit.

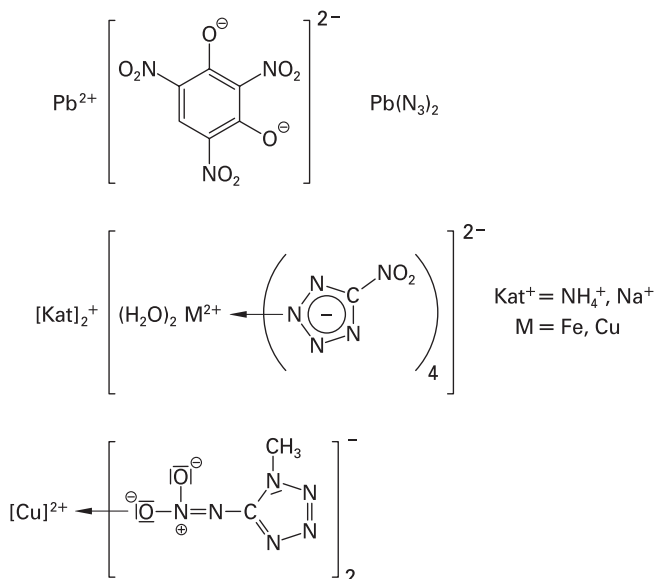
### 1.2.3 Neue primäre Explosivstoffe

Bereits frühzeitig wurde das von Alfred Nobel in Detonatoren eingesetzte Quecksilberfulminat (s. o.) durch die sicherer zu handhabenden Initialsprengstoffe Bleiazid,  $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ , und Bleistyphnat (Bleinitroresorcinat) ersetzt (Abb. 15). Allerdings hat der langzeitige Einsatz dieser beiden Verbindungen zu erheblicher Blei-Kontamination von militärischen Übungsplätzen geführt, was die Suche nach Alternativen immer dringlicher werden ließ. Im Jahr 2006 publizierten Huynh und Hiskey eine Arbeit, die Eisen- und Kupfer-Komplexe des Typs  $[\text{Kat}]^+[\text{M}^{\text{II}}(\text{NT})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$  ( $[\text{Kat}]^+ = \text{NH}_4^+, \text{Na}^+$ ;  $\text{M} = \text{Fe}, \text{Cu}$ ;  $\text{NT} = 5\text{-Nitrotetrazolat}$ ) als „grüne“ Primärexplosivstoffe vorstellte (Abb. 7) [3]. Im Jahr 2007 publizierte die LMU-Arbeitsgruppe dann einen Kupfer-bis(1-Methyl-5-Nitriminotetrazolat)-Komplex mit ähnlich guten Eigenschaften (Abb. 15) [4]. Auch wenn diese Verbindungen in der kurzen Zeit seit ihrer Entdeckung noch keinen Einzug in die Anwendung gefunden haben, erscheinen sie als sehr wertvolle und ökologisch unbedenklichere Alternativen zu den bekannten Blei-Verbindungen.

### 1.2.4 Neue Oxidatoren für Feststofftreibstoffe

Die Treibstoffe praktisch aller Feststoffraketen basieren auf einer Mischung aus Aluminium (Brennstoff) und Ammoniumperchlorat (AP, Oxidator). Allerdings ist

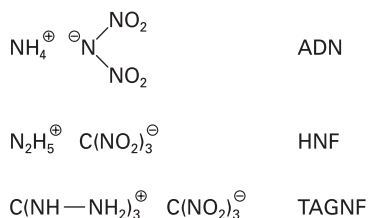




**Abb. 15** Molekülstrukturen von Bleistypnat, Bleiazid und eines Eisen- bzw. Kupfer-Nitrotetrazolat-Komplexes.

AP umweltschädlich und auch für den Menschen toxisch, da die Aufnahme von Perchlorationen die Thyroxinsynthese über eine Hemmung der Iodspeicherung in der Schilddrüse senkt. Allein in den USA schätzt man die Kosten für eine Sanierung Perchlorat-belasteter Grundwassergebiete auf mehrere Milliarden Dollar, die notwendigerweise dann wichtigen Investitionen in anderen Bereichen der Verteidigung fehlen [5–7].

Die derzeit am meisten erfolgversprechenden Chlor-freien und in der Erprobung stehenden HEDOs (high energy dense oxidizers) sind das von den Russen (Nikolaj Latypov) entwickelte und heute u. a. von EURENCO (Schweden) kommerziell erhältliche Ammoniumdinitramid (ADN) sowie die beiden Nitroformat-Salze Hydraziniumnitroformat (HNF, Niederlande) und Triaminoguanidiniumnitroformat (TAGNF, Deutschland) (Abb. 16) [8].



**Abb. 16** Molekülstrukturen von Ammoniumdinitramid (ADN), Hydraziniumnitroformat (HNF) und Triaminoguanidiniumnitroformat (TAGNF).

## 1.3 Definitionen und Begriffe

Nach der ASTM International-Definition (American Society for Testing and Materials: <http://www.astm.org/>) ist ein **energetischer Stoff** (oder **energetisches Material**) definiert als eine Verbindung oder ein Gemisch von Substanzen, welches gleichzeitig sowohl den Brennstoff als auch den Oxidator enthält und bereitwillig unter der Freisetzung von Energie und Gas reagiert. Beispiele für energetische Materialien sind

- primäre Explosivstoffe,
- sekundäre Explosivstoffe,
- Treibladungspulver,
- Raketentreibstoffe,
- Pyrotechnika, z. B. Signalfackeln und Leuchtsätze, Rauch- und Nebelerzeuger, Täuschkörper, Brandwaffen, Gasgeneratoren (Airbags) und Verzögerungssätze.

Energetische Materialien können thermisch, mechanisch oder elektrostatisch initiiert werden und benötigen zur Aufrechterhaltung der exothermen Reaktion keinen atmosphärischen Sauerstoff.

Im Deutschen unterscheidet man zusätzlich zwischen explosionsfähigen und explosionsgefährlichen Stoffen. Ein **explosionsfähiger Stoff** ist eine chemische Verbindung oder ein Stoffgemisch in einem metastabilen Zustand, welches ohne Hinzutreten weiterer Reaktionspartner (z. B. atmosphärischem Sauerstoff) zu schnellen chemischen Reaktionen befähigt ist. Zur Abschätzung der Explosionsfähigkeit dient das Berthelot-Rot'sche Produkt  $B_R$  (Gl. 1), wobei  $\rho_0$  (in  $\text{kg m}^{-3}$ ) die Dichte des potentiell explosionsfähigen Stoffes,  $V_0$  (in  $\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$ ) das Schwadenvolumen und  $Q_v$  (in  $\text{kJ kg}^{-1}$ ) die Explosionswärme ist.

$$B_R [\text{kJ m}^{-3}] = \rho_0^2 V_0 Q_v \quad (1)$$

Tabelle 4 zeigt die Berthelot-Rot'sche Produkte für einige bekannte Explosivstoffe. Allgemein werden Verbindungen mit einem  $B_R$  von größer oder gleich dem des „Oppauer-Salzes“ (55 %  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , 45 %  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ), dessen Detonation 1923 eine

**Tab. 4** Berthelot-Rot'sche Produkte für explosionsfähige Stoffe.

Explosionsfähiger Stoff	$\rho_0/\text{kg m}^{-3}$	$V_0/\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$	$Q_v/\text{kJ kg}^{-1}$	$B_R/\text{kJ m}^{-3}$
HMX	1.96	0.927	5253	18707
NG	1.60	0.782	6218	12448
TNT	1.65	0.975	3612	9588
Schwarzpulver	1.87	0.274	3040	2913
Hydrazin	1.00	1.993	1785	3558
Oppauer-Salz	1.10	0.920	1072	1193

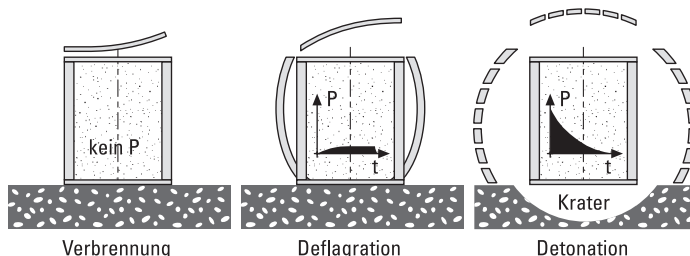
große Explosionskatastrophe mit über 1000 Todesopfern auslöste, als explosionsfähig bezeichnet.

Im Gegensatz zu den explosionsfähigen Substanzen werden die explosionsgefährlichen Stoffe wie folgt definiert. **Explosionsgefährliche Stoffe** sind Verbindungen oder Substanzgemische, bei denen die Durchführung mindestens eines der folgenden Prüfverfahren positiv verlaufen ist:

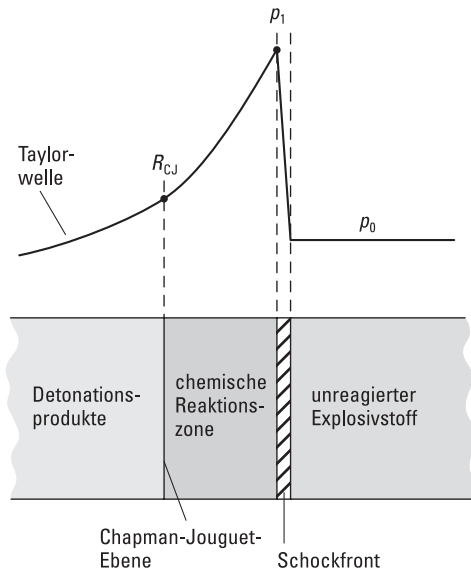
- Stahlhülsenverfahren (Koenen-Test) mit einer Düsenplatte von 2 mm Durchmesser Bohrung,
- Schlagempfindlichkeit (im BAM-Fallhammer)  $\leq 39 \text{ J}$ ,
- Reibeempfindlichkeit  $\leq 353 \text{ N}$ .

Energetische Materialien, die sowohl Brennstoff wie auch Oxidator enthalten, entzünden sich bei Temperaturerhöhung (durch Zuführung von äußerer Wärme) beim Erreichen der Zündtemperatur unter Ausbildung einer Flamme, da jetzt die durch die exotherme chemische Reaktion erzeugte Wärme größer ist als der Wärmeverlust an die Umgebung. Im Gegensatz zum einfachen Brennen (z. B. einer Kerze = Brennstoff), welches ohne Druckanstieg erfolgt und den Oxidator Sauerstoff aus der umgebenden Atmosphäre entnimmt, wird bei der Deflagration (Oxidator und Brennstoff im energetischen Material vereint) ein Druck aufgebaut (Abb. 17). Unter **Deflagration** verstehen wir, wenn eine Flamme mit weniger als Schallgeschwindigkeit aber unter merkbarer akustischer Wahrnehmung in eine Mischung aus Brennstoff und Oxidator propagiert. Die (lineare) Abbrandgeschwindigkeit ( $r$  in  $\text{m s}^{-1}$ ) ist dabei die Geschwindigkeit, mit der sich die Flamme (Reaktionszone auf der Oberfläche) in das unreaktierte Material fortbewegt. Da mit steigendem Druck ( $p$ ) auch die Temperatur steigt, ist die Abbrandgeschwindigkeit ebenfalls druckabhängig (Gl. 2) und wird daher stark von der Beschaffenheit des energetischen Materials sowie der Verdämmung beeinflusst. Hierbei werden  $\beta$  als Koeffizient und  $a$  als Index der Abbrandgeschwindigkeit bezeichnet. Der Index  $a$  ist  $< 1$  für deflagrierende energetische Materialien und  $> 1$  für detonierende Explosivstoffe.

$$r = \beta p^a \quad (2)$$



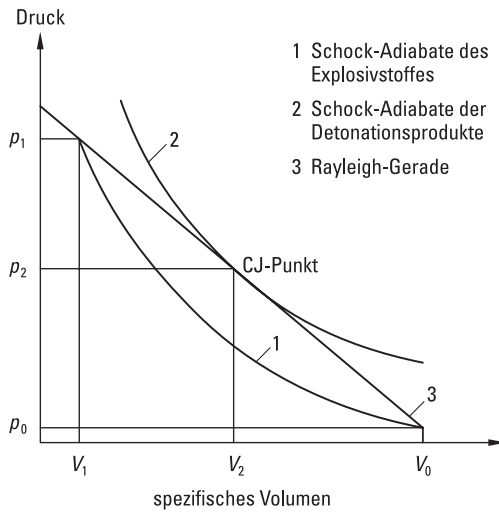
**Abb. 17** Schematische Darstellung des Druck-Zeit-Verlaufs bei einer Verbrennung, einer Deflagration und einer Detonation. (Diese Abbildung wurde in leicht veränderter Form nach einer Vorlage von Herrn Prof. Dr. Manfred Held und mit dessen freundlicher Genehmigung erstellt.)



**Abb. 18** Schematische Darstellung des Detonationsprozesses und der Detonationswellen-Struktur.

Unter bestimmten Umständen (z. B. starke Verdämmung) kann eine Deflagration in eine **Detonation** übergehen (nie umgekehrt!). Dies erfolgt, wenn die Reaktionsfront Schallgeschwindigkeit erreicht (typische Werte für Schallgeschwindigkeiten in verschiedenen Materialien: Luft  $340 \text{ m s}^{-1}$ , Wasser  $1484 \text{ m s}^{-1}$ , Glas  $5300 \text{ m s}^{-1}$ , Eisen  $5170 \text{ m s}^{-1}$ ) und sich dann mit Überschallgeschwindigkeit in das unreaktierte energetische Material fortbewegt. Der Übergang einer Deflagration in eine Detonation wird als **Deflagration-to-Detonation-Transition (DDT)** bezeichnet. Unter einer Detonation verstehen wir das Propagieren einer chemischen Reaktionszone unter dem Einfluss einer Schockwelle durch ein energetisches Material in Überschallgeschwindigkeit. Die Detonationszone bewegt sich mit der Detonationsgeschwindigkeit  $D$  senkrecht zu ihrer Oberfläche durch den Explosivstoff und durchquert diesen mit konstanter Geschwindigkeit. In dieser Detonationszone sind alle Eigenschaften des Systems einheitlich. Wenn diese chemischen Reaktionen unter Freisetzung von Wärme bei konstantem Druck und Temperatur ablaufen, wird die Fortpflanzung der Schockwelle zu einem selbsterhaltenden Prozess. Chemische Substanzen, die solche Umwandlungen erleiden können, bezeichnet man als Explosivstoffe und den damit verbundenen selbsterhaltenden Prozess als Detonation (Abb. 17, 18).

Unter dem Einfluss des dynamischen Verhaltens der Schockwelle wird eine dünne Schicht des noch unreaktierten Explosivstoffes vom ursprünglichen spezifischen Volumen  $V_0$  ( $V_0 = 1/\rho_0$ ) entlang der Schock-Adiabaten des entsprechenden Explosivstoffes (oder Hugoniot-Adiabaten) zum Volumen  $V_1$  komprimiert



**Abb. 19** Schock-Adiabate für einen Explosivstoff und die Detonationsprodukte (Detonation im stationären Zustand).

(Abb. 19). Als Konsequenz der dynamischen Kompression steigt der Druck von  $p_0$  auf  $p_1$ , was wiederum zu einem Temperaturanstieg in der dünnen komprimierten Schicht des Explosivstoffes führt (Abb. 18 und 19), wodurch nun die Initiierung der chemischen Reaktion erfolgt. Am Ende der chemischen Reaktionen besitzen das spezifische Volumen und der Druck die Werte  $V_2$  und  $p_2$ . Am Ende der Reaktionszone liegen die Reaktionsprodukte im chemischen Gleichgewicht ( $G = 0$ ) vor und bewegen sich mit der lokalen Schallgeschwindigkeit  $c$  der gasförmigen Reaktionsprodukte. Es gelten Massen-, Impuls- und Energieerhaltung. Die Forderung nach einem chemischen Gleichgewicht zwischen den Reaktionsprodukten wird als Chapman-Jouguet-Bedingung bezeichnet. Dieser Zustand entspricht dem Punkt für die Detonationsprodukte auf der Schock-Adiabaten (Abb. 19). Es ist wichtig, an dieser Stelle nochmals zu betonen, dass bei einer Deflagration die Fortpflanzung der Reaktion durch thermische Prozesse erfolgt, während bei der wesentlich schneller ablaufenden Detonation ein Schockwellenmechanismus vorliegt.

Nach dem Detonationsmodell für den stationären Zustand liegen die Punkte  $(V_0, p_0)$ ,  $(V_1, p_1)$  und  $(V_2, p_2)$  auf einer Geraden (Abb. 19), die **Rayleigh-Gerade** genannt wird. Die Steigung dieser Rayleigh-Geraden wird hierbei durch die Detonationsgeschwindigkeit des Explosivstoffes bestimmt. Nach dem Postulat von Chapman und Jouguet ist diese Rayleigh-Gerade auch eine Tangente zur Schock-Adiabate der Detonationsprodukte und zwar am Punkt der dem Ende der Chapman-Jouguet-Reaktion entspricht ( $V_2, p_2$ ). Dieser Punkt wird daher auch als **Chapman-Jouguet-Punkt (CJ-Punkt)** bezeichnet.

Am CJ-Punkt liegen Gleichgewichtsbedingungen vor und die Geschwindigkeit der Reaktionsprodukte entspricht der Detonationsgeschwindigkeit  $D$ . Jetzt

können die Produktgase expandieren, man spricht von einer Verdünnungs- oder **Taylor-Welle** (Abb. 18).

Konkrete Werte für typische Reaktionsgeschwindigkeiten und Massenumsätze für Verbrennungen, Deflagrationen und Detonationen sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

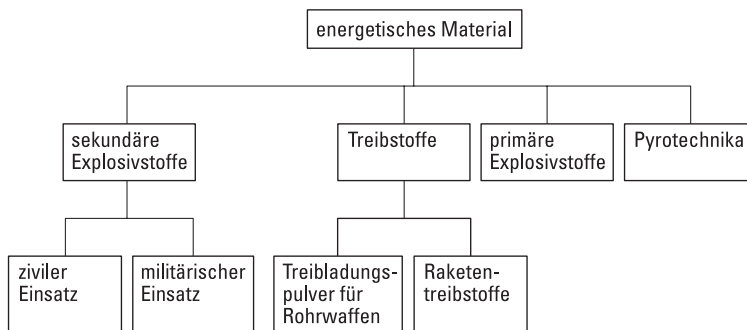
**Tab. 5** Reaktionstypen eines energetischen Materials mit  $Q_{\text{ex}} = 1000 \text{ kcal kg}^{-1}$ .

Reaktionstyp	Reaktions- geschwindig- keit / $\text{m s}^{-1}$	Massenumsatz / $\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$	Gasproduktion / $\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$	Reaktionszeit / $\text{s m}^{-3}$
Verbrennung	$10^{-3} - 10^{-2}$	$10^{-3} - 10^{-2}$	1 – 10	$10^2 - 10^3$
Deflagration	$10^2$	$10^2$	$10^5$	$10^{-2}$
Detonation	$10^4$	$10^4$	$10^7$	$10^{-4}$



## 2 Klassifizierung von energetischen Materialien

Chemische (im Gegensatz zu nuklearen) energetische Materialien können je nach Anwendungsgebiet grob wie in Abbildung 20 gezeigt, klassifiziert werden.



**Abb. 20** Klassifizierung energetischer Materialien.

### 2.1 Primäre Explosivstoffe

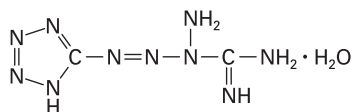
Unter primären Explosivstoffen versteht man Substanzen, die im Gegensatz zu den sekundären Explosivstoffen einen sehr raschen Übergang von einer Verbrennung (oder Deflagration) zu einer Detonation zeigen und die wesentlich empfindlicher gegenüber Wärme, Schlag oder Reibung sind als die sekundären Explosivstoffe. Primäre Explosivstoffe erzeugen somit eine große Wärmemenge oder eine Schockwelle, die die Möglichkeit bieten, die Detonation auf einen weniger empfindlichen sekundären Explosivstoff zu übertragen. Sie werden daher als Initialsprengstoffe für sekundäre Boosterladungen (z. B. in Detonatoren), Hauptladungen oder Treibstoffe eingesetzt. Obwohl primäre Explosivstoffe (z. B.  $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ ) wesentlich empfindlicher sind als sekundäre Explosivstoffe (z. B. RDX), liegen ihre Detonationsgeschwindigkeiten, Detonationsdrucke und Explosionswärmen in der Regel jedoch deutlich unter denen der sekundären Explosivstoffe (Tab. 6).

Typische primäre Explosivstoffe sind Bleiazid und Bleistyphnat (s. Abb. 15), letzterem wird häufig Tetrazen zugesetzt (Abb. 21), um die Ansprechempfindlichkeit zu erhöhen. Speziell in erosionsfreien Zündsätzen und in Zündsätzen für Sprengnieten finden Tetrazen in Kombination mit Bleistyphnat Anwendung. Diazodinitrophenol (Abb. 21) ist ebenfalls ein Initialsprengstoff und wird hauptsächlich in den USA

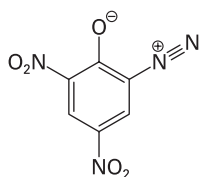


**Tab. 6** Typische Sensitivitäts- und Leistungsdaten primärer und sekundärer Explosivstoffe.

	typ. prim. Expl.	Pb(N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	typ. sek. Expl.	RDX
Sensitivitätsdaten				
Schlagempfindlichkeit / J	≤ 4	2.5–4	≥ 4	7.4
Reibeempfindlichkeit / N	≤ 10	< 1	≥ 50	120
ESD / J	0.002–0.020	0.005	≥ 0.1	0.2
Leistungsdaten				
Det.-Geschw. / m s <sup>-1</sup>	3500–5500	4600–5100	6500–9000	8750
Det.-Druck / kbar	343		210–390	347
Expl.-Wärme / kJ kg <sup>-1</sup>	1000–2000	1639	5000–6000	5277 (H <sub>2</sub> O(g))



Tetrazen



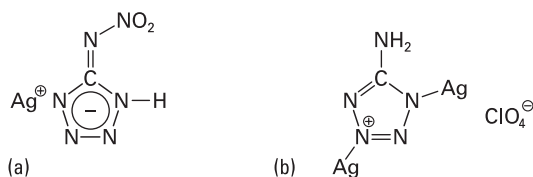
DDNP

**Abb. 21** Molekülstrukturen von Tetrazen und Diazodinitrophenol (DDNP).

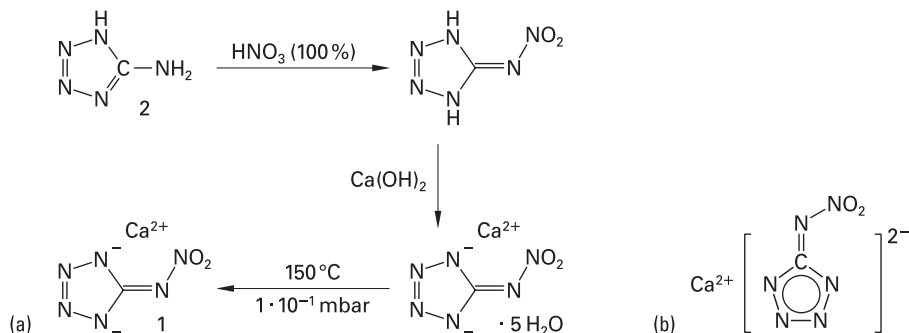
eingesetzt. Allerdings dunkelt die Verbindung rasch im Sonnenlicht. Zum Einsatz in Detonatoren hat sich auch SACn (Silber-Acetylid-Nitrat, Ag<sub>2</sub>C<sub>2</sub> · 6 AgNO<sub>3</sub>), meist in Kombination mit PETN sehr bewährt [9].

HNS ist ein temperaturbeständiger sekundärer Explosivstoff, der insbesondere bei Sprengungen in sehr heißen Erdöllagerstätten zum Einsatz kommt, da HNS bis ca. 320 °C stabil ist. Probleme bereiten in diesem Bereich aber die Initialsprengstoffe, da HNS relativ schwer zu initiieren ist. Hier kommt vor allem Cadmiumazid, Cd(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, (*T*<sub>dec.</sub> ca. 295 °C) zum Einsatz. Allerdings ist Cadmium toxisch und es wird derzeit nach Alternativen gesucht. Die beiden derzeit erfolversprechendsten Verbindungen als Ersatz für Cd(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> sind Silber-Nitriminotetrazolat (*T*<sub>dec.</sub> = 366 °C) und Di(silberaminotetrazol)-perchlorat (*T*<sub>dec.</sub> = 319 °C) (Abb. 22) [10].

Aufgrund seiner großen Temperaturstabilität (*T*<sub>dec.</sub> = 360 °C), bei gleichzeitiger relativ geringer Empfindlichkeit (Schlagempfindlichkeit: 50 J, Reibeempfindlichkeit 112 N, *ESD* = 0.15 J) aber guten Inititierbarkeit mit kommerziellen pyroelektrischen Ignitern wird auch dem Calcium (nitriminotetrazolat) großes Potential beigegeben (Abb. 23). Das entsprechende Cadmium-Salz ist ebenfalls ein guter Primärsprengstoff.



**Abb. 22** Strukturen von Silber-Nitraminotetrazolat (a) und Di(silberaminotetrazol)-perchlorat (b).



**Abb. 23** Molekülstruktur (a) und Synthese (b) von Calcium (nitriminotetrazolat).

Während die Umweltbelastung durch Cadmiumazid in tiefen Erdöllagerstätten relativ gering ist, hat der langzeitige Einsatz von  $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$  zu erheblicher Blei-Kontamination von militärischen Übungsplätzen geführt (s. Kap. 1.2.3, s. Abb. 15). Die unlängst vorgestellten Eisen- und Kupfer-Komplexe des Typs  $[\text{Kat}]^+[\text{M}^{\text{II}}(\text{NT})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$  ( $[\text{Kat}]^+ = \text{NH}_4^+, \text{Na}^+$ ;  $\text{M} = \text{Fe}, \text{Cu}$ ;  $\text{NT} = 5\text{-Nitrotetrazolat}$ ) als „grüne“ Primärexplosivstoffe [3] sind relativ leicht zugänglich und zeigen ähnliche Initiierungseigenschaften wie Bleiazid (Tab. 7).

**Tab. 7** Eigenschaften von Bleiazid (LA) und Bleistypnat (LS) im Vergleich zu neuen „grünen“ Primärexplosivstoffen.

Primärer Explosivstoff	$T_{\text{dec}}/^\circ\text{C}$	Schlagempfh./J	ESD/J	Dichte/ $\text{g cm}^{-3}$	Det.-Geschw./ $\text{m s}^{-1}$
$\text{NH}_4\text{FeNT}$	255	3	$> 0.36$	2.2	7700
$\text{NaFeNT}$	250	3	$> 0.36$	2.2	nicht bestimmt
$\text{NH}_4\text{CuNT}$	265	3	$> 0.36$	2.0	7400
$\text{NaCuNT}$	259	3	$> 0.36$	2.1	nicht bestimmt
LA	315	2.4	0.005	4.8	5500
LS	282	3.4	0.0002	3.0	5200

## 2.2 Sekundäre Explosivstoffe

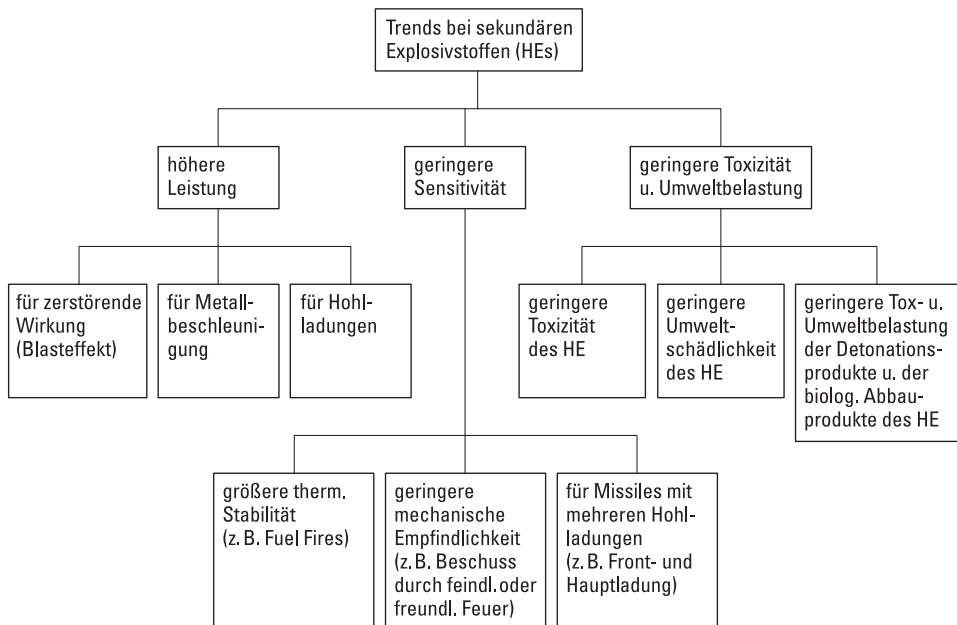
Sekundäre Explosivstoffe (auch „high explosives“ = HEs) können im Gegensatz zu primären Explosivstoffen nicht einfach durch Wärme oder Schock initiiert werden. Zur Initiierung werden die primären Explosivstoffe für die sekundären eingesetzt, wobei die Schockwelle des primären Explosivstoffes den sekundären initiiert. Allerdings ist die Leistung der sekundären Explosivstoffe in der Regel deutlich höher als die der primären (vgl. Tab. 6). Typische, derzeit verwendete, sekundäre Explosivstoffe sind TNT, RDX, HMX, NQ und TATB (s. auch Tab. 2) und im zivilen Bereich HNS und NG z. B. in Form von Dynamit.

Der derzeitige Trend der Forschung bei den sekundären Explosivstoffen (HEs) geht im Wesentlichen in drei Richtungen (Abb. 24):

- höhere Leistung,
- geringere Sensitivität (insensitive Munition, IM),
- geringere Toxizität der Explosivstoffe, deren biologischer Abbauprodukte und der Detonationsprodukte.

Eine höhere Leistung von sekundären Explosivstoffen ist grundsätzlich immer wünschenswert. Die wesentlichen Leistungskriterien sind:

1. die Explosionswärme  $Q$  (in  $\text{kJ kg}^{-1}$ ),
2. die Detonationsgeschwindigkeit  $D$  ( $\text{m s}^{-1}$ ),
3. der Detonationsdruck  $p$  (in kbar),



**Abb. 24** Trends bei neuen sekundären Explosivstoffen.

und, etwas untergeordnet,

4. die Explosionstemperatur  $T(K)$  und
5. das freigesetzte Gasvolumen  $V$  pro kg Explosivstoff (in  $l\ kg^{-1}$ ).

Je nach Einsatzgebiet wird man dem einen oder anderen Parameter etwas größere oder etwas geringere Bedeutung beimessen. Beispielsweise kann man die Arbeitsleistung (auch Brisanz) eines Explosivstoffes nicht mit einem einzigen Parameter beschreiben. Unter der **Brisanz** versteht man den zertrümmernden Effekt einer Ladung auf die unmittelbare Umgebung. Je höher die Ladedichte (entspricht Energie pro Volumen) und die Detonationsgeschwindigkeit (entspricht der Umsetzungsgeschwindigkeit), umso brisanter ist ein Explosivstoff. Außerdem steigen sowohl die Detonationsgeschwindigkeit als auch der Detonationsdruck mit der Dichte. Als Brisanzwert ( $B$ ) nach Kast bezeichnet man das Produkt aus der Ladedichte ( $\rho$ ), der spezifischen Energie ( $F$  für engl. „force of an explosive“) und der Detonationsgeschwindigkeit  $D$ :

$$\text{Brisanz: } B = \rho F D$$

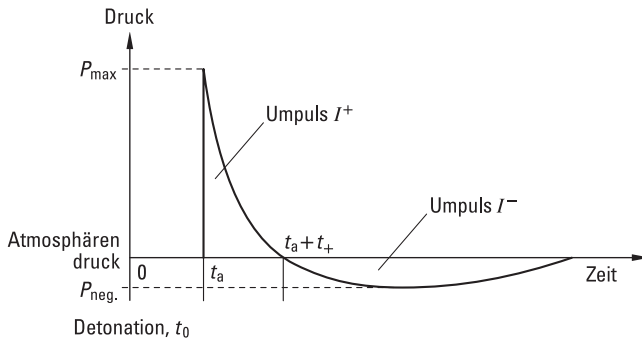
Die spezifische Energie eines Explosivstoffes ( $F$ ) wiederum ist die maximale theoretisch erreichbare Arbeitsleistung pro Kilogramm gemäß der allgemeinen Zustandsgleichung für Gase:

$$\text{spezifische Energie: } F = p_e V = n R T$$

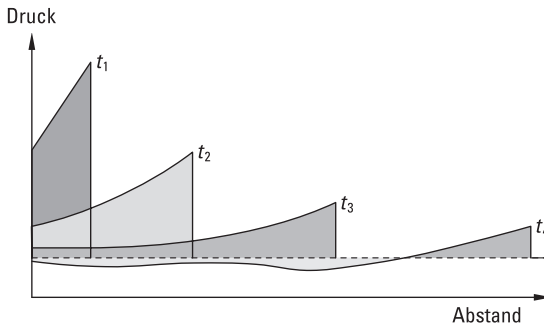
Hierbei sind  $p_e$  der maximale Druck durch die Explosion (nicht zu verwechseln mit dem um Größenordnungen größeren Detonationsdruck  $p_{C-J}$ ),  $V$  das Schwadenvolumen (in  $l\ kg^{-1}$  oder  $m^3\ kg^{-1}$ ),  $n$  die Molzahl der Explosionsgase je kg Explosivstoff,  $R$  die Gaskonstante und  $T$  die Explosionstemperatur. Die spezifische Energie besitzt also die Einheit  $J\ kg^{-1}$ . Hiernach ergibt sich für die Brisanz die Einheit  $kg\ s^{-3}$  bzw.  $J\ m^{-2}\ s^{-1}$ .

Allgemein ist die spezifische Energie von sekundären Explosivstoffen höher als die von Treibladungspulvern. Dies nicht zuletzt auch dadurch, dass man versucht bei Treibladungspulvern die Verbrennungstemperaturen möglichst gering zu halten, um das Rohr zu schonen und der Bildung von Eisencarbid (aus dem CO der Verbrennung) vorzubeugen. Besonders bei Hohlladungen kommt es auf hohe Brisanz und damit auf hohe spezifische Energie und auch auf hohe Ladedichten an. Bei typischen Universal-Bomben (engl. general purpose bomb) konzentriert man sich meist auf maximale Explosionswärme ( $Q$ ) und Gasausbeute ( $V$ ).

Wie wir bereits oben gesehen haben (s. Abb. 17), steigt im Druck-Zeit-Diagramm bei einer Detonation der hierdurch verursachte Explosions-Druck (nicht zu verwechseln mit dem um Größenordnungen größeren Detonationsdruck  $p_{C-J}$ ) schlagartig an und fällt mit der Zeit exponentiell ab. Abbildung 25 zeigt den typischen Verlauf einer Schockwelle (blast wave). Wenn die Detonation zum Zeitpunkt  $t = 0$



**Abb. 25** Typischer zeitabhängiger Verlauf einer Schockwelle in der Nähe einer Detonation. [Diese Abbildung wurde in leicht veränderter Form nach einer Vorlage von Herrn Prof. Dr. Manfred Held und mit dessen freundlicher Genehmigung erstellt.]



**Abb. 26** Druck-Abstands-Verlauf einer Schockwelle zu verschiedenen Zeitpunkten  $t$  ( $t_1 < t_2 < t_3 < t_4$ ) nach einer Detonation. [Diese Abbildung wurde in leicht veränderter Form nach einer Vorlage von Herrn Prof. Dr. Manfred Held und mit dessen freundlicher Genehmigung erstellt.]

erfolgt, erreicht die Schockwellenfront nach der Zeit  $t_a$  den „Beobachter“ bzw. das Objekt, das diesem Druck ausgesetzt wird. Anschließend fällt der Druck exponentiell ab, wobei dieser für einen gewissen Zeitraum dann auch unter den Umgebungsdruck (Atmosphärendruck) fällt.

Wie wir Abbildung 26 entnehmen können, braucht die Schockwelle nach einer Detonation natürlich eine gewisse Zeit  $t$  ( $t_1 < t_2 < t_3 < t_4$ ), um an einem bestimmten Punkt anzukommen. Allerdings sinkt beim Erreichen der Schockwelle mit zunehmendem Abstand vom Zentrum der Detonation auch der Maximaldruck  $P$ .

Allgemein kann man sagen, dass die zerstörende Wirkung einer durch eine Detonation hervorgerufenen Schockwelle proportional zu ihrem Impuls (Impuls = Masse  $\times$  Geschwindigkeit der Explosionsgase) und ihrem Maximaldruck ist, wobei bei geringen Abständen der Impuls und bei größeren Abständen der Druck die ausschlaggebenden Größen sind. Als „Faustregel“ gilt, dass der Abstand  $D$ , der eine Überlebenschance bietet, proportional zur dritten Wurzel aus der Masse  $w$  an

Explosivstoff ist, wobei für typische sekundäre Explosivstoffe bei größeren Abständen die Proportionalitätskonstante etwa  $2 \text{ m kg}^{-0.33}$  ist:

$$D = c w^{0.33} \approx 2 w^{0.33}$$

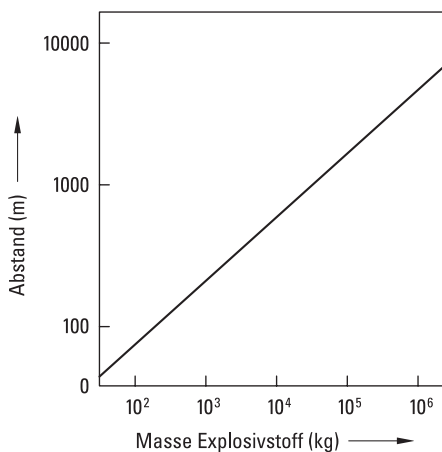
Wichtig ist, dass sich diese Abschätzung lediglich auf den Druck bzw. Impuls der Schockwelle bezieht und die Splitterwirkung (von z. B. verdämmten Ladungen oder Abzugsscheiben im Labor) *nicht* berücksichtigt.

Für das sichere Arbeiten mit hochenergetischen Materialien auch im chemischen Labor gilt daher:

- die zu verwendenden Mengen so gering wie möglich halten,
- den Abstand vom Experiment maximal halten (gefüllte Kolben nicht mit der Hand sondern einer gut passenden Zange oder Klammer transportieren),
- wenn möglich, speziell bei größeren Ansätzen, mechanische Manipulatoren verwenden,
- Kolben nie mit der Hand umschließen (verdämmende Wirkung),
- Schutzkleidung (Handschuhe, Leder- oder Kevlar-Weste, Gehörschutz, Gesichtsschutz verwenden).

Abbildung 27 zeigt eine Korrelation zwischen der Masse an eingesetztem sekundären Explosivstoff und dem „sicheren“ Abstand für bewohnte Gebäude. Natürlich ist dies nur eine grobe Richtlinie und hängt von der Natur des verwendeten Explosivstoffes und den Gebäuden ab.

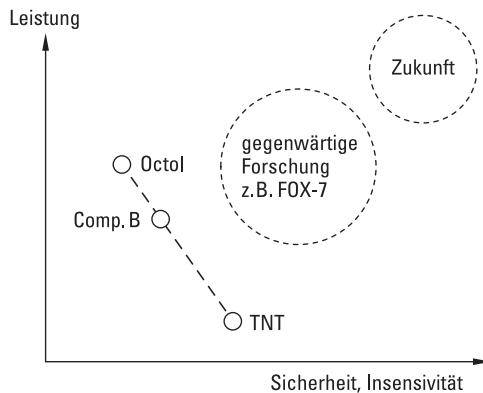
Neben Formulierungen von sekundären Explosivstoffen (s. Tab. 2) werden teilweise auch metallisierte Mischungen eingesetzt. Hierzu eignen sich Luft-stabile aber leicht in stark exothermer Reaktion oxidierbare Metalle wie Beryllium, Magnesium



**Abb. 27** „Sicherer“ Abstand für bewohnte Gebäude von einer Detonation eines sekundären Explosivstoffes.

oder Aluminium. In der Praxis wird fast ausschließlich Aluminium eingesetzt. Da die meisten Formulierungen eine negative Sauerstoffbilanz aufweisen, trägt das Aluminium bei atmosphärischen Explosionen daher nicht wesentlich zur Erhöhung der Detonationswärme bei, verbrennt aber anschließend (post-detonation combustion, oft großer Feuerball) mit der umgebenden Luft, was die Sichtbarkeit deutlich erhöht. Anders sieht es bei Unterwasserexplosionen, z. B. bei Torpedos, aus (s. Tab. 2, TORPEX), da hier das Aluminium den Sauerstoff aus dem Wasser selbst bekommt, in dem er in relativ hoher Dichte vorliegt. Auch für Spezialeinsätze (z. B. Höhlen, Tunnel z. B. im GWT) eignen sich metallisierte Formulierungen, da dann dem geschlossenen Raum u. a. zusätzlich der für die Atmung lebensnotwendige Sauerstoff aus der Luft entzogen wird (s. Kap. 13).

Bei dem Streben nach besserer Leistung darf aber der Aspekt der Sicherheit (geringeren Sensitivität) nicht vernachlässigt werden. Beispielsweise konnte im Vergleich zum TNT durch die Einführung der Formulierungen Composition B und Octol (s. Tab. 2) die Leistung zwar deutlich gesteigert werden (Abb. 20), allerdings nahm auch die Empfindlichkeit zu und damit die Sicherheit ab. Ziel gegenwärtiger Forschung ist es, deutlich insensitivere sekundäre Explosivstoffe zu entwickeln, die bei maximaler Leistung auch ein hohes Maß an Handhabungssicherheit bieten (Abb. 28).



**Abb. 28** Sicherheit (Insensitivität) und Leistung.

Besonders wichtig ist dies natürlich im Bereich von Explosivstoffen für Torpedos, Missiles, Gefechtsköpfe und Bomben, die auf Flugzeugträgern bzw. U-Booten mitgeführt werden, da im Falle eines Brandes (fuel fire) die Ladung nicht thermisch initiiert werden soll. Aber auch bei Hohlladungen mit mehreren Ladungen (Front- und Hauptladung) z. B. zur Bekämpfung von Panzern, die durch Explosive Reactive Armour (ERA) geschützt sind, spielen insensitive, aber sehr leistungsfähige Explosivstoffe eine große Rolle. Nicht zuletzt bedeutet Insensitivität auch, dass keine Unfälle durch versehentlichen eigenen Beschuss (friendly fire) oder durch feindliche Angriffe passieren können.

Bezüglich des letztgenannten Aspekts neuer sekundärer Explosivstoffe (und nicht nur bei diesen!), der geringeren Toxizität und Umweltbelastung, gibt es nach wie vor großen Forschungsbedarf (Abb. 20). Konventionelle energetische Materialien (TNT, RDX), die gegenwärtig von der Bundeswehr und anderen befreundeten Armeen zu Trainingszwecken auf Truppenübungsplätzen eingesetzt werden, haben einen extrem negativen ökologischen Einfluss, wenn diese als Blindgänger (UXOs

**Tab. 8** Ökologisch und toxikologisch problematische Bereiche bei hochenergetischen Materialien.

Klasse des energ. Materials	Beispiel	Problem		mögliche Lösung
		Umwelt	Mensch	
Primäre Explosivstoffe	$\text{Pb}(\text{N}_3)_2$	Pb-Kontamination von Schiessständen und Übungsplätzen	Schwermetalltoxizität von Blei	primäre Explosivstoffe auf Fe-Basis
Sekundäre Explosivstoffe	RDX	RDX und Abbauprodukte sind toxisch für Pflanzen, Mikroorganismen und Kleinlebewesen (Regenwürmer)	Nieren-toxisch	neue stickstoffreiche Explosivstoffe
	TNT	TNT und Abbauprodukte sind öko-toxisch		neue schmelzgiessbare Explosivstoffe
Pyrotechnika	Ba (grün) $\text{ClO}_4^-$ als Chlor-Quelle	Schwermetall	Schwermetall Thyroxinsynthese über Hemmung der Iodspeicherung gesenkt	Cu-Komplexe andere Cl-Quellen, z. B. org. R-Cl
Feststoffraketen	AP	HCl in Atmosphäre, Ozonschicht	Thyroxinsynthese über Hemmung der Iodspeicherung gesenkt	andere, neue Oxidatoren in Feststoff-Boostern, z. B. ADN
Monopropellants	$\text{N}_2\text{H}_4$		Carcinogen	neue endotherme, stickstoffreiche Treibstoffe
Bipropellants	MMH		Carcinogen	neue Treibstoffe, z. B. DMAZ
	$\text{HNO}_3$	$\text{NO}_x$	Toxisch	neue Oxidatoren, z. B. 100 % $\text{H}_2\text{O}_2$



= unexploded ordnance), oder durch low-order sowie high-order Detonationen ungewollt und unkontrolliert in die Umwelt gelangen. Dies wiederum erfordert teure und sehr zeitaufwändige Räum- und Entgiftungs-Operationen. Die Entwicklung von alternativen Energieträgern, die umweltverträglich sind und dennoch in ihrer Leistung und Insensitivität, d. h. sicheren Handhabung, den hohen Anforderungen der Bundeswehr und den Armeen der übrigen NATO-Streitkräfte entsprechen, ist ein wichtiger Schritt in Richtung zur Entwicklung von ökologisch verträglicheren, nicht-toxischen und nachhaltigen hochenergetischen Materialien. Beispielsweise hat die amerikanische Environmental Protection Agency (EPA) einen Grenzwert für RDX von  $2 \mu\text{g l}^{-1}$  für das Trinkwasser empfohlen. In einigen Gegenden nahe von Truppenübungsplätzen wird dieser Wert derzeit allerdings geringfügig überschritten. Auch für den Arbeitsplatz gibt es vom amerikanischen National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) Grenzwerte für RDX. Diese sind allgemein  $3 \mu\text{g m}^3$  Luft und  $1.5 \mu\text{g m}^3$  Luft für eine 40-Stunden Arbeitswoche.

Tabelle 8 zeigt exemplarisch eine Zusammenstellung einiger ökologisch und toxiologisch problematischer Bereiche bei hochenergetischen Materialien.

Sowohl in Deutschland wie auch vor allem in den USA werden von verschiedenen Institutionen große Anstrengungen unternommen, die Umweltbelastung durch den Einsatz hochenergetischer Materialien zu reduzieren. Stellvertretend seien an dieser Stelle SERDP (Strategic Environmental Research and Development Program: <http://www.serdp.org/>) sowie ESTCP (Environmental Security Technology Certification Program: <http://www.estcp.org/>) genannt.

## 2.3 Treibladungspulver

Das älteste bekannte Treibladungspulver (TLP) ist das Schwarzpulver. Hierbei handelt es sich um ein Gemisch aus 75 %  $\text{KNO}_3$ , 10 % Schwefel und 15 % Holzkohlenstaub. Es ist ein leichtentzündliches Pulver mit einer Abbrandgeschwindigkeit von  $600\text{--}800 \text{ m s}^{-1}$ , das heute praktisch keine Verwendung mehr findet. Das Nitrocellulose (NC)-Pulver wurde 1846 von Schönbein entdeckt und verbrennt fast rückstandsfrei. Die Abbrandgeschwindigkeiten bei Atmosphärendruck betragen  $0.06\text{--}0.1 \text{ m s}^{-1}$ , also wesentlich langsamer als Schwarzpulver, sofern kein Druck bei der Verbrennung auf die Treibladung wirkt. Neben der linearen Abbrandgeschwindigkeit  $r$  (in  $\text{m s}^{-1}$ ) ist aber auch die massenbezogene Abbrandgeschwindigkeit  $M$  (in  $\text{g s}^{-1}$ ) von Interesse ( $A$ : Oberfläche, in  $\text{m}^2$ ;  $\rho$ : Dichte, in  $\text{g m}^{-3}$ ):

$$M = r A \rho$$

Einbasiges Nitrocellulosepulver ist die älteste aller NC-Pulversorten. NC-Pulver wird oftmals auch als „rauchfreies“ Pulver bezeichnet. Zur Herstellung wird Zellulose mit Nitriersäure behandelt.

Je nach Säurekonzentration entsteht unterschiedlich stark nitrierte NC. Zur Nitrozellulosebasis werden bei mehrbasigen NC-Pulvern noch andere Stoffe wie Nitroguanidin und Nitroglycerin zugesetzt.

Während einbasige Treibladungspulver (NC) in Waffen von Pistolen bishin zu Artillerie-Waffen eingesetzt werden, finden die leistungsstärkeren zweibasigen TLPs (NC + NG) vor allem in Pistolen und Mörsern Anwendung. Der Nachteil der zweibasigen Pulver ist die starke Erosion des Rohrlaufs (s. u.), bedingt durch die deutlich höhere Abbrandtemperatur sowie das Auftreten eines Mündungsfeuers aufgrund einer Explosion der gebildeten Verbrennungsprodukte beim Kontakt mit der Luft. Um die Erosionsprobleme und das Mündungsfeuer zu verhindern, werden vor allem in großkalibrigen Panzer- und Marine-Kanonen dreibasige Pulver (NC + NG + NQ) mit einem NQ-Anteil von bis zu 50 % eingesetzt. Allerdings ist die Leistung dreibasiger Pulver geringer als die Leistung zweibasiger Pulver (Tab. 9). In einigen dreibasigen Pulvern, speziell bei großen Panzer- und NAVY-Kanonen wird das NQ zur Steigerung der Leistung durch RDX ersetzt. Allerdings leiden hier die Rohre durch die deutlich höheren Verbrennungstemperaturen wieder verstärkt an Erosionsproblemen.

**Tab. 9** Kenndaten von ein-, zwei- und dreibasigen Treibladungspulvern.

TLP	$\rho / \text{g cm}^{-3}$	$\Omega / \%$	$T_c / \text{K}$	$I_{sp} / \text{s}$	$\text{N}_2 / \text{CO}$
NC <sup>a</sup>	1.66	−30.2	2750	232	0.3
NC <sup>a</sup> / NG (50 : 50)	1.63	−13.3	3308	249	0.7
NC <sup>a</sup> / NG/NQ (25 : 25 : 50)	1.70	−22.0	2683	236	1.4
Hy-At / ADN (50 : 50)	1.68	−24.7	2653	254	6.3

<sup>a</sup> NC-13.3 (N content 13.3 %).

Die Geschwindigkeit  $v$  eines Projektils beim Austritt aus dem Rohrlauf kann grob durch die folgende Gleichung abgeschätzt werden:

$$v = \left( \frac{2mQ\eta}{M} \right)^{0.5}$$

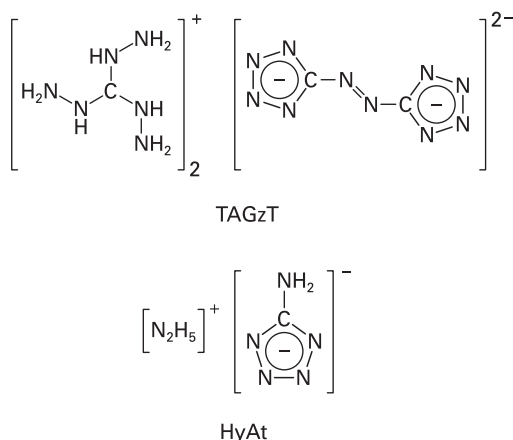
$$Q = \Delta U_f^\circ(\text{TLP}) - \Delta U_f^\circ(\text{Verbrennungsprodukte})$$

Hierbei ist  $m$  die Masse des TLP (in g),  $M$  die Masse des Projektils (in g),  $Q$  die Verbrennungswärme (in  $\text{J g}^{-1}$ ) und  $\eta$  eine für das System typische Konstante. Wir sehen also, dass auch hier die freigesetzte Energie  $Q$  von entscheidender Bedeutung ist.

Die Erosionsprobleme bei Rohr Waffen werden allgemein durch die Bildung von Eisencarbid (Fe aus dem Rohrlauf, C aus dem CO) bei höheren Temperaturen verursacht. Die moderne Forschung bei TLPs konzentriert sich daher auf die Entwicklung von Pulvern, die bei möglichst niedriger Temperatur abbrennen und den-

noch eine große Leistung (großer spezifischer Impuls) aufweisen. Darüber hinaus sollte das  $N_2/CO$ -Verhältnis, das bei herkömmlichen TLPs bei etwa 0.5 liegt, möglichst stark erhöht werden. Die Bildung von  $N_2$  anstatt von CO sollte die Erosion ebenfalls stark reduzieren, da Eisennitrid einen höheren Schmelzpunkt besitzt als Eisencarbid ( $Fe_3C$ ) und darüber hinaus eine fest anhaftende Schutzschicht auf dem Inneren des Rohres bildet. In neueren Studien konnte gezeigt werden, dass durch die Einführung von TLPs auf der Basis von stickstoffreichen Verbindungen wie z. B. Triaminoguanidiniumazotetrazolat (TAGzT) das  $N_2/CO$ -Verhältnis deutlich verbessert und die Lebensdauer großkalibriger NAVY-Kanonen bis zum Faktor 4 verlängert werden konnte [11]. Die Synthese von Azotetrazolat-Salzen (z. B.  $Na_2ZT$ ) gelingt hierbei leicht aus Aminotetrazol durch Oxidation mittels  $KMnO_4$  im alkalischen Bereich ( $NaOH$ ). Anmerkung: Die Reduktion von  $Na_2ZT$  im sauren Bereich ( $HOAc$ ) mittels Mg liefert die Neutralverbindung Bistetrazolyhydrazin (BTH).

Auch Hydrazinium-5-aminotetrazolat (HyAt) scheint in diesem Zusammenhang gutes Potential zu besitzen (Tab. 9) [12] (Abb. 29).



**Abb. 29** Molekülstrukturen von Triaminoguanidiniumazotetrazolat (TAGzT) und Hydrazinium 5-aminotetrazolat (HyAt).

Auch bei Treibladungspulvern spielt die Insensitivität eine zunehmende Bedeutung. Seit etwa 1970 werden unter dem Begriff **LOVA** (low-vulnerability ammunition) TLPs entwickelt und eingesetzt, die bei Fremdeinwirkung (Beschuss, Hohlladung, Feuer) höchstens in Brand geraten, nicht aber Deflagrieren oder gar Detonieren. Hierbei werden als Energieträger meist RDX oder HMX eingesetzt. Als energetische Binder eignen sich besonders Energie- und Gas-liefernde Polymere wie z. B. GAP (s. Abb. 5). Solche Komposit-TLPs sind deutlich weniger empfindlich als NC-basierte Pulver.

## 2.4 Raketentreibstoffe

Raketentreibstoffe ähneln den oben besprochenen Treibladungspulvern insofern, dass sie auch kontrolliert abbrennen und nicht detonieren. Allerdings brennen Treibladungspulver deutlich schneller als Raketentreibstoffe, was zu einem deutlich höheren Druck bei TLPs im Vergleich zu Raketentreibstoffen führt. Typische Drücke in der Brennkammer von Raketen liegen bei 70 bar im Vergleich zu bis zu 4000 bar in großen Artillerie- und NAVY-Kanonen.

Wie auch bei den TLPs ist bei Raketentreibstoffen der spezifische Impuls eine der entscheidenden Kenngrößen.

Der **spezifische Impuls** ( $I_{\text{sp}}$ ) ist die Änderung des Impulses (Impuls = Masse  $\times$  Geschwindigkeit bzw. Kraft  $\times$  Zeit) pro Masseneinheit des Treibstoffs. Er ist eine wesentliche Kenngröße von Raketenmotoren und stellt die effektive Geschwindigkeit der Antriebsgase beim Verlassen der Düse dar, ist somit ein Maß für die Effektivität eines Antriebs oder Treibstoffs.

$$I_{\text{sp}} = \frac{\bar{F} \cdot t_b}{m} = \frac{1}{m} \cdot \int_0^{t_b} F(t) dt$$

Die Kraft  $F$  ist hier der zeitabhängige **Schub**  $F(t)$ , bzw. der gemittelte Schub  $\bar{F}$ ,  $t_b$  ist die Brenndauer (in s) und  $m$  die Masse des Treibstoffes (in kg). Somit besitzt der spezifische Impuls die Dimension  $\text{Ns kg}^{-1}$  oder  $\text{m s}^{-1}$ . Allerdings wird vor allem im englischsprachigen Raum der spezifische Impuls häufig auf die Fallbeschleunigung  $g$  ( $g = 9.81 \text{ m s}^{-2}$ ), also auf das Gewicht des Treibstoffs bezogen, und erhält dann die Einheit Sekunde s:

$$I_{\text{sp}}^* = \frac{I_{\text{sp}}}{g}$$

Exakt kann der spezifische Impuls wie folgt formuliert werden:

$$I_{\text{sp}} = \sqrt{\frac{2 \gamma R T_c}{(\gamma - 1) M}}$$

wobei  $\gamma$  das Verhältnis der spezifischen Wärmekapazitäten der Gasmischung,  $R$  die Gaskonstante,  $T_c$  die Temperatur (K) in der Brennkammer und  $M$  die mittlere Molmasse ( $\text{mol kg}^{-1}$ ) der gebildeten Verbrennungsgase ist:

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v}$$

$$I_{\text{sp}}^* = \frac{1}{g} \sqrt{\frac{2 \gamma R T_c}{(\gamma - 1) M}}$$

Der mittlere Schub einer Rakete  $\bar{F}$  kann gemäß obiger Gleichung leicht wie folgt angegeben werden:

$$\bar{F} = I_{\text{sp}} \frac{\Delta m}{\Delta t}$$

Hierbei ist  $I_{\text{sp}}$  der spezifische Impuls (in  $\text{m s}^{-1}$ ),  $\Delta m$  die Masse an verbrauchtem Treibstoff (in kg) und  $\Delta t$  die Brenndauer des Triebwerks (in s). Demnach hat der Schub die Einheit  $\text{kg m s}^{-2}$  bzw. N und entspricht einer Kraft.

Bei der folgenden Diskussion wollen wir im Wesentlichen den Begriff des angelsächsischen  $I_{\text{sp}}^*$  verwenden, der etwa um den Faktor 10 kleiner als  $I_{\text{sp}}$  ist und die Einheit s trägt. Typische Werte für den spezifischen Impuls von Feststoff-Boostern liegen um 250 s, während Bipropellants (z. B.  $\text{H}_2/\text{O}_2$ ) bei etwa 450 s liegen. Für die Chemie wichtig ist, dass der spezifische Impuls proportional zur Wurzel aus dem Quotienten der Brennkammertemperatur  $T_c$  und der mittleren molaren Masse der Verbrennungsprodukte  $M$  ist:

$$I_{\text{sp}} \propto \sqrt{\frac{T_c}{M}}$$

Wichtig bei der unten geführten Diskussion des spezifischen Impulses  $I_{\text{sp}}^*$  ist, dass als Faustregel gilt, dass bei einer Erhöhung des spezifischen Impulses um 20 s die mitgeführte Nutzlast (Gefechtskopf, Satellit) etwa verdoppelt werden kann.

Eine etwas detailliertere Betrachtung zur Ableitung des Schubs bzw. des spezifischen Impulses einer Rakete geht wie folgt vor: Um eine Rakete anzutreiben, stößt ein Raketentriebwerk Verbrennungsgase mit geringer Masse, aber hoher Geschwindigkeit  $z$  aus der Düse aus. Die Rakete habe die Masse  $M$  und bewege sich anfänglich mit der Geschwindigkeit  $u$ . Stößt die Rakete in der Zeit  $\Delta t$  eine Masse  $\Delta m$  mit der Geschwindigkeit  $z$  aus, so ergibt sich eine Massenabnahme auf  $M - \Delta m$  und eine Geschwindigkeitszunahme auf  $u + \Delta u$ . Aus Gründen der Impulserhaltung können wir dann folgendes ableiten:

$$\begin{aligned} Mu &= (M - \Delta m)(u + \Delta u) + \Delta m z \\ M\bar{u} &= M\bar{u} + M\Delta u - \Delta m u - \Delta m \Delta u + \Delta m z \\ M\Delta u &= \Delta m \underbrace{(u + \Delta u - z)}_{v_e} \\ M \frac{\Delta u}{\Delta t} &= \frac{\Delta m}{\Delta t} v_e \\ M \frac{du}{dt} &= \frac{dm}{dt} v_e \end{aligned}$$

Dabei ist  $v_e = u + \Delta u - z$  die Geschwindigkeit des Abgasstrahls relativ zur Rakete. Hierbei entspricht die Kraft  $(dm/dt)v_e$  dem **Schub**  $F_{\text{Impuls}}$ , der sich aus der Impulswirkung des Systems ergibt:

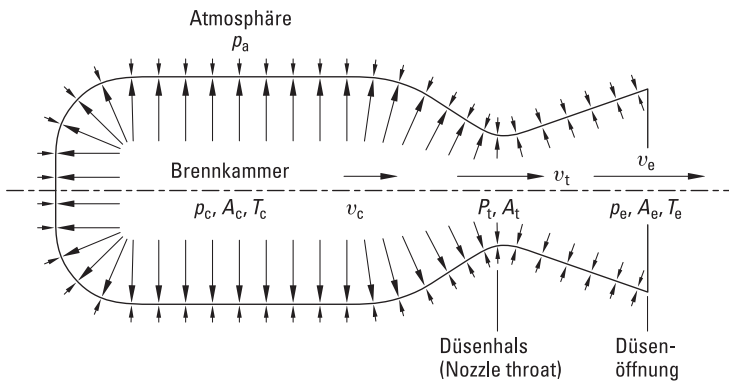
$$F_{\text{Impuls}} = \frac{dm}{dt} v_e$$

Dieser ist aber nur dann gleich dem Gesamtschub  $F$  des Systems, wenn der Druck  $p_e$  am Düsenende gleich dem Umgebungsdruck  $p_a$  ist. Im Allgemeinen kommt aber noch ein Korrekturglied hinzu, der so genannte Druckterm  $F_{\text{Druck}}$ .

Abbildung 30 zeigt schematisch die Druckkräfte, die auf eine Rakete wirken. Die Längen der Pfeile geben die Beträge der Drücke an, die von innen und außen auf die Wände wirken. Während der atmosphärische Außendruck konstant ist, ist der Innendruck in der Brennkammer am größten und nimmt in Richtung Düsenende immer weiter ab. Der Druckterm ist proportional zum Düsenendquerschnitt  $A_e$ :

$$F = F_{\text{Impuls}} + F_{\text{Druck}} = \frac{dm}{dt} v_e + (p_e - p_a) A_e$$

Ist also der Druck am Düsenende kleiner als der Umgebungsdruck (der Fall einer so genannten überexpandierenden Düse), so wird der Druckterm negativ und vermindert den Gesamtschub. Man versucht daher,  $p_e$  möglichst größer als (unterexpandierende Düse) oder gleich dem Luftdruck zu halten.



**Abb. 30** Brennkammer und Düse.

Da der Luftdruck mit steigender Flughöhe abnimmt, nimmt bei konstantem Düsenquerschnitt der Gesamtschub mit der Flughöhe zu. Diese Zunahme kann je nach Rakete etwa 10 bis 30% des Gesamtschubs betragen. Das Schubmaximum wird im Vakuum erreicht. Es lässt sich eine so genannte effektive Ausströmge-

schwindigkeit  $c_{\text{eff}}$  einführen, indem man den Schub durch den Massenfluss ( $dm/dt$ ) teilt:

$$\frac{F}{\frac{dm}{dt}} = c_{\text{eff}} = v_e + \frac{(p_e - p_a) A_e}{\frac{dm}{dt}}$$

Es gilt also:

$$F = \frac{dm}{dt} c_{\text{eff}}$$

Die effektive Ausströmgeschwindigkeit ist eine gemittelte Größe. Die Geschwindigkeitsverteilung ist in der Realität natürlich nicht über den gesamten Düsenquerschnitt gleich groß. Die Annahme einer konstanten Ausströmgeschwindigkeit erlaubt aber die eindimensionale Beschreibung des Problems.

Der so genannte totale **Impuls**  $I_t$  ist das Integral des Gesamtschubes integriert über die gesamte Brenndauer  $t$ :

$$I_t = \int_0^t F dt$$

Der **spezifische Impuls** ist eine der wichtigsten Größen zur Charakterisierung der Leistungsfähigkeit eines Raketenantriebsystems. Je höher sein Wert ist, desto größer ist auch die Leistungsfähigkeit. Der spezifische Impuls ist definiert als totaler Impuls pro *Gewichtseinheit*:

$$I_s^* = \frac{\int_0^t F dt}{g_0 \int_0^t \frac{dm}{dt} dt}$$

mit  $g_0 = 9.81 \text{ m s}^{-2}$  in Meereshöhe.

Für konstanten Schub und Massenfluss vereinfacht sich die obige Gleichung zu

$$I_{\text{sp}}^* = \frac{F}{\frac{dm}{dt} g_0}$$

Im SI-System kann die Einheit des spezifischen Impulses daher in  $\text{s}^{-1}$  angegeben werden. Die Größe  $g_0$  ist aber nicht überall gleich. Deshalb bezeichnet man mit dem spezifischen Impuls  $I_{\text{sp}}$  oft auch den Wert

$$I_{\text{sp}} = \frac{F}{\frac{dm}{dt}}$$

Dieser hat den Vorteil, unabhängig von der Gravitationswirkung zu sein. Er hat die Einheit  $\text{N s kg}^{-1}$  bzw.  $\text{m s}^{-1}$ . In Meereshöhe verbindet also beide Ausdrücke etwa der Faktor 10.

Durch Einsetzen von

$$F = \frac{dm}{dt} c_{\text{eff}}$$

in

$$I_{\text{sp}}^* = \frac{F}{\frac{dm}{dt} g_0}$$

kürzt sich der Massenfluss heraus, und man erhält

$$I_{\text{sp}}^* = \frac{c_{\text{eff}}}{g_0}$$

Die effektive Ausströmgeschwindigkeit  $c_{\text{eff}}$  unterscheidet sich demnach vom spezifischen Impuls  $I_{\text{sp}}$  nur um den Faktor  $g_0$  (s. o.).

Die so genannte **Raketengleichung** beschreibt die grundlegenden Gesetzmäßigkeiten des Raketenantriebs. Betrachten wir den einfachsten Fall, dass eine einstufige Rakete im gravitationsfreien Vakuum beschleunigt, d. h., eine Abbremsung durch Gravitation und Reibung wird nicht in Betracht gezogen. Wenn die Rakete beim Start die Geschwindigkeit Null hat und den Treibstoff mit einer konstanten Ausströmgeschwindigkeit  $v_e$  ausstößt, beträgt die Geschwindigkeit  $u$  der Rakete nach der Zeit  $t$ :

$$u(t) = v_e \ln \left( \frac{m(0)}{m(t)} \right)$$

Hierbei ist  $m(0)$  die Startmasse der Rakete und  $m(t)$  die Masse der Rakete zum Zeitpunkt  $t$ .

Für Raketenstarts von der Erde muss die Formel um die Erdanziehungskraft ergänzt werden und lautet für geringe Steighöhen mit einer konstanten Fallbeschleunigung  $g$  von  $9.81 \text{ m s}^{-2}$ :

$$u(t) = v_e \ln \left( \frac{m(0)}{m(t)} \right) - gt$$

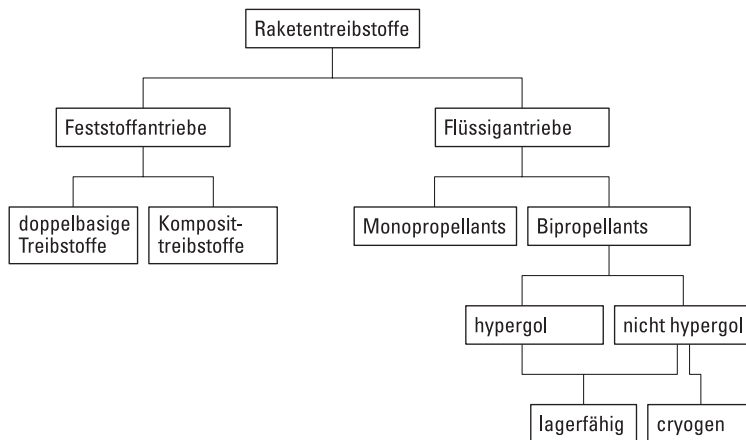


Da  $g$  von der Höhe abhängt, heißt es mit dieser Korrektur:

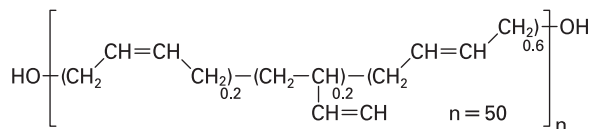
$$u(t) = v_e \ln \left( \frac{m(0)}{m(t)} \right) - \int_0^t g(t') dt'$$

Außer der Erdanziehung muss eine von der Erde startende Rakete auch noch den Luftwiderstand der Atmosphäre überwinden, weshalb die Raketengrundgleichung für diesen Fall nur näherungsweise gilt. Flugzeuge, RAM- und SCRAM-Jets die durch Strahltriebwerke angetrieben werden, führen zwar ihren Brennstoff (Fuel) mit, saugen aber Luft an und verwenden den Sauerstoff der Luft für die Verbrennung des Treibstoffes. Sie führen also nur den Treibstoff, nicht aber den Oxidator mit sich. Für solche Flugkörper, die als luftatmende Triebwerke (oder Luftatmer) bezeichnet werden, gilt die Raketengrundgleichung nicht.

Grundsätzlich kann man die Raketentreibstoffe in solche für Feststoffantriebe und solche für Flüssigantriebe unterteilen (Abb. 31). Die Feststofftreibstoffe wiederum lassen sich in zweibasige (oder doppelbasige) Treibstoffe und in Komposit-Treibstoffe unterteilen. Bei den zweibasigen Treibstoffen handelt es sich um homogene NC/NG-Formulierungen. Die Komposit-Treibstoffe sind Mischungen aus einem kristallinen Oxidator (z. B. Ammoniumperchlorat, AP) und einem in einem polymeren Binder (z. B. hydroxy-terminiertes Polybutadien, HTPB/Diisocyanat),



**Abb. 31** Klassifizierung von Raketentreibstoffen.



**Abb. 32** Homopolymer R45HT (hydroxylterminiertes Polybutadien, HTPB).

**Tab. 10** Feststofftreibstoffe.

Typ	Zusammensetzung	$I_{sp}^* / s$	$T_c / K$
Zweibasisg	NC (13.25 % N) NG Plastifizierungsmittel andere Additive	200	2500
Komposit	AP Al HTPB Additive	259	4273

der den Treibstoff (z. B. Al) enthält (Abb. 32). Zwei Beispiele für je einen zweibasischen und einen Komposit-Treibstoff sind in Tabelle 10 gegeben.

Gegenwärtig versucht man allerdings Ersatzstoffe für AP/Al zu finden (s. auch Kap. 1.2.4). Die Probleme, die mit AP/Al-Mischungen, die HTPB als Binder enthalten, sind zweifach. Einerseits ist AP toxisch und sollte allein schon aus diesem Grund substituiert werden (s. Kap. 1.2.4). Andererseits bereiten solche Formulierungen auch Probleme beim langsamen Cook-off-Test (SCO-Test, s. Kap. 6.2). Hier scheint sich das AP langsam unter der Ausbildung saurer Nebenprodukte zu zersetzen. Diese sauren Nebenprodukte wiederum reagieren mit dem HTPB-Binder, was zu Risse und Hohlräumen, die wiederum die Leistung und Empfindlichkeit negativ beeinflussen, in dem Komposit führen kann. Mögliche Ersatzstoffe für AP sind ADN, HNF und TAGNF. Allerdings bereiten diese wiederum andere Probleme, wie z. B. die thermische Stabilität (ADN schmilzt bei 93 °C und zersetzt sich bereits ab 135 °C) und auch die Binder-Kompatibilität ist nicht immer gewährleistet. Weitere Forschungsaktivitäten sind unbedingt notwendig, um bessere Oxidatoren für Feststoffantriebe zu bekommen. Hierbei sollten die folgenden Anforderungen unbedingt erfüllt werden:

1. Dichte so hoch wie möglich, aber möglichst über  $2 \text{ g cm}^{-3}$ ,
2. gute Sauerstoffbilanz, möglichst besser als im AP,
3. Schmelzpunkt über 150 °C,
4. niedriger Dampfdruck,
5. Zersetzungstemperatur über 200 °C,
6. einfache und preiswerte Synthese,
7. binderverträglich (mit HTPB),
8. möglichst geringe Empfindlichkeit, auf keinen Fall empfindlicher als PETN,
9. möglichst große ( $\Delta H^\circ > 0$ ) Bildungswärme.

Auch auf dem Gebiet der Treibstoffe gibt es Neuerungen. Beispielsweise wird versucht, das Aluminium (Al), welches normalerweise im Mikrometer-Bereich eingesetzt wird, durch Nano-Al zu ersetzen. Hierdurch wird die Verbrennungseffektivität (quantitativer Verbrennung) erhöht, allerdings steigt auch deutlich die Luft- (Sau-

erstoff-) Empfindlichkeit des Treibstoffes. Bei ALEX (durch elektrische Explosion hergestelltes nano-Aluminium) handelt es sich um ein durch elektrische Explosion (schnelle elektrische Widerstandsheizung im Vakuum oder unter Schutzgas) hergestelltes Nano-Material im 20–60 nm-Bereich. Auch wird der Einsatz von Aluminiumhydriden,  $\text{AlH}_3$ , als Ersatzstoff für reines Al gegenwärtig diskutiert, diese sind aber, wenn nicht durch Wax stabilisiert, noch Luft- (Oxidations-) empfindlicher.

Eine weitere Möglichkeit, die ebenfalls derzeit intensiv erforscht wird, die Leistung zu steigern, besteht darin, das Aluminium (Al) durch Aluminiumhydrid ( $\text{AlH}_3$ ) zu ersetzen. Durch Berechnungen konnte gezeigt werden, dass der spezifische Impuls ( $I_{\text{sp}}^*$ ) beim Ersatz des Al durch  $\text{AlH}_3$  um etwa 8 % (bzw. 20 s) gesteigert werden könnte. Eine weitere, allerdings etwas geringere Steigerung ließe sich dann theoretisch dadurch erreichen, das AP durch ADN zu substituieren:

$$\begin{array}{lll} \text{AP/Al} & (0.70/0.30) & I_{\text{sp}}^* = 252 \text{ s} \\ \text{AP/AlH}_3 & (0.75/0.25) & I_{\text{sp}}^* = 272 \text{ s} \\ \text{ADN/AlH}_3 & (0.70/0.30) & I_{\text{sp}}^* = 287 \text{ s} \end{array}$$

Auch Silane, vor allem die höheren, wie z. B. *cyclo*-Pentasilen,  $\text{Si}_5\text{H}_{10}$ , werden in der letzten Zeit als Treibstoffe diskutiert. Diese könnten sich evtl. besonders für RAM- und SCRAM-Jets eignen, da sie außer zu  $\text{SiO}_2$  mit Luftstickstoff auch zu  $\text{Si}_3\text{N}_4$  verbrennen können und somit nicht nur den Sauerstoff sondern auch den Stickstoff der Luft als Oxidationsmittel nutzen würden (luftatmende Triebwerke).

Bei den flüssigen Raketentreibstoffen unterscheidet man zwischen Mono- und Bipropellants. Monopropellants sind endotherme Flüssigkeiten (z. B. Hydrazin), die sich – meist katalytisch (z. B. Shell-405;  $\text{Ir/Al}_2\text{O}_3$ ) – in Abwesenheit von Sauerstoff exotherm zersetzen:



Monopropellants besitzen einen relativ geringen Energiegehalt und spezifischen Impuls und werden daher nur in kleinen Missiles und kleinen Satelliten (zur Bahnkorrektur) eingesetzt, wo kein großer Schub notwendig ist. Eine Zusammenstellung einiger Monopropellants findet sich in Tab. 11.

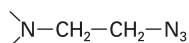
Bei Bipropellants werden Oxidator und Brennstoff (Fuel) getrennt in zwei Tanks mitgeführt und in die Brennkammer eingespritzt. Man kann hier entweder in cryo-

**Tab. 11** Monopropellants.

Monopropellant	Formel	$I_{\text{sp}}^* / \text{s}$	$T_c / \text{K}$
Hydrazin	$\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$	186	1500
Wasserstoffperoxid	$\text{HO}-\text{OH}$	119	900
Isopropylnitrat	$\text{C}_3\text{H}_7-\text{O}-\text{NO}_2$	157	1300
Nitromethan	$\text{CH}_3-\text{NO}_2$	213	2400

gene, also nur bei sehr tiefer Temperatur handhabbare und daher für den militärischen Einsatz nahezu ungeeignete Bipropellants (z. B.  $\text{H}_2/\text{O}_2$ ) und lagerfähige Bipropellants (z. B. Monomethylhydrazin/ $\text{HNO}_3$ ) unterscheiden, oder gemäß ihrem Zündverhalten in hypergole und nicht-hypergole Mischungen unterteilen. Als **hypergol** bezeichnet man Raketentreibstoffe, deren Komponenten spontan miteinander reagieren (in weniger als 20 ms), wenn sie in Kontakt gebracht oder vermischt werden. Die Komponenten hypergoler Treibstoffe sind meist starke Oxidations- bzw. Reduktionsmittel, die sich bei Berührung sofort, teilweise explosionsartig, entzünden. Da der Treibstoff mit dem Oxidator nach dem Einspritzen in die Brennkammer sofort reagiert und brennt, kann sich nicht versehentlich zu viel Treibstoff in der Brennkammer ansammeln, bevor das Triebwerk gezündet wird und so zur Explosion der Rakete führen. Ein weiterer wichtiger Vorteil ist, dass die Zündung auf jeden Fall erfolgt, was beispielsweise für Waffensysteme wie Interkontinentalraketen, gepulst arbeitenden Triebwerken und Oberstufen von Trägerraketen wesentlich ist. (Anmerkung: Auch in Brandbomben z. B. zur Minenräumung werden hypergole Systeme eingesetzt.) Hydrazin-Derivate (Hydrazin, MMH und UDMH) mit  $\text{HNO}_3$  oder NTO (Distickstofftetroxid) sind heute praktisch die einzigen hypergolen Treibstoffe, die eingesetzt werden. Tabelle 12 zeigt eine Zusammenstellung verschiedener flüssiger Bipropellant-Mischungen.

Allerdings gibt es auch hier Bestrebungen, das carcinogene MMH bzw. UDMH durch toxikologisch weniger bedenkliche, aber immer noch hypergole, Substanzen zu ersetzen. Ein möglicher Kandidat ist das von der Fa. MACH I (PA) produzierte 2-Dimethylaminoethylazide (DMAZ):



Von den in Tabelle 12 aufgeführten Bipropellant-Mischungen werden praktisch aber nur wenige eingesetzt. Vor allem hat sich  $\text{LOX}/\text{H}_2$  in den cryogenen Haupttriebwerken des zivilen Space-Shuttle und der Ariane V bewährt. Die Aestus-Oberstufe der Ariane V arbeitet mit NTO/MMH. Die Triebwerke der Delta- (RS-27) und der Atlas-Raketen arbeiten mit  $\text{LOX}/\text{HC}$  (HC = hydrocarbons). Vor allem russische Raketen setzen öfter UDMH ein, was dem MMH sehr ähnlich ist. Als lagerfähige Oxidatoren kommen praktisch nur NTO oder RFNA (red fuming nitric acid) in Frage. Trotz der überragend guten spezifischen Impulse von Fluor-haltigen ( $\text{F}_2$  oder FLOX) Oxidatoren und Beryllium-haltigen Treibstoffen, konnten sich diese aus technischen (Handhabung und Pumpen von flüssigem Fluor) und ökologischen (Toxizität von HF und Be-Verbindungen) Gründen nicht durchsetzen.

An dieser Stelle sei noch auf eine neuere Entwicklung, die so genannten **Gel-Treibstoffe** verwiesen. Wir haben oben gesehen, dass für militärische Missiles die Hypergolizität eine gewünschte Eigenschaft ist. Andererseits birgt das Mitführen von IRFNA oder NTO in Kombination mit MMH oder UDMH beispielsweise auf einem Schiff oder U-Boot auch nicht unerhebliche Gefahren im Falle eines Unfalls und ungewollten Kontakts von Oxidator mit dem Fuel. Bei den Gel-Treib-

**Tab. 12** Bipropellants.

Oxidator	Brennstoff (Fuel)	$T_c / ^\circ\text{C}$	$T / \text{K}$	$I_{sp}^* / \text{s}$
LOX	$\text{H}_2$	2740	3013	389
	$\text{H}_2 / \text{Be}$ (49 : 51)	2557	2831	459
	$\text{CH}_4$	3260	3533	310
	$\text{C}_2\text{H}_6$	3320	3593	307
	$\text{B}_2\text{H}_6$	3484	3762	342
	$\text{N}_2\text{H}_4$	3132	3405	312
$\text{F}_2$	$\text{H}_2$	3689	3962	412
	MMH	4074	4347	348
	$\text{N}_2\text{H}_4$	4461	4734	365
$\text{OF}_2$	$\text{H}_2$	3311	3584	410
FLOX (30/70)	$\text{H}_2$	2954	3227	395
$\text{N}_2\text{F}_4$	$\text{CH}_4$	3707	3978	319
	$\text{N}_2\text{H}_4$	4214	4487	335
$\text{ClF}_5$	MMH	3577	3850	302
	$\text{N}_2\text{H}_4$	3894	4167	313
$\text{ClF}_3$	MMH	3407	3680	285
	$\text{N}_2\text{H}_4$	3650	3923	294
$\text{N}_2\text{O}_4$ , NTO	MMH	3122	3395	289
MON-25 (25 % NO)	MMH	3153	3426	290
	$\text{N}_2\text{H}_4$	3023	3296	293
IRFNA (III-A) <sup>a</sup>	UDMH	2874	3147	272
IRFNA (IV HDA) <sup>b</sup>	MMH	2953	3226	280
	UDMH	2983	3256	277
$\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{N}_2\text{H}_4$	2651	2924	287
	MMH	2718	2991	285

<sup>a</sup> IRFNA (III-A): 83.4 %  $\text{HNO}_3$ , 14 %  $\text{NO}_2$ , 2 %  $\text{H}_2\text{O}$ , 0.6 % HF.<sup>b</sup> IRFNA (IV HDA): 54.3 %  $\text{HNO}_3$ , 44 %  $\text{NO}_2$ , 1 %  $\text{H}_2\text{O}$ , 0.7 % HF.

stoffen versucht man, die gewünschten positiven Eigenschaften eines flüssigen Treibstoffes (Fließverhalten, Pulse-Betrieb, an- und abschaltbare Triebwerke) mit den sicheren Eigenschaften eines Feststofftreibstoffes zu vereinigen. Unter einem vergelten Fuel versteht man einen Brennstoff, dem ein Gelierungsmittel (ca. 5–6 %) und Additive beigesetzt wurden, so dass er sich jetzt wie ein semi-Feststoff verhält und erst unter Druck zu fließen beginnt. Als Gelierungsmittel eignen sich sowohl anorganische (z. B. Aerosil 200,  $\text{SiO}_2$  oder Aluminium-Oktanoat) wie auch organische Substanzen (z. B. Cellulose oder Thixatrol = modifiziertes Castor-Öl-Derivat). Durch starke  $\pi$ - $\pi$ - oder van-der-Waals-Wechselwirkungen wird das Gel semi-fest und besitzt zugleich einen niedrigen Dampfdruck und oft eine höhere Dichte als der reine Brennstoff, was es sehr sicher in der Handhabung macht. Erst unter Druck wird das Gel wieder flüssig, da die Viskosität mit zunehmender Scherspan-

nung abnimmt. Gewisse Probleme bereitet heute noch die Herstellung von Oxidator-Gelen aufgrund der hohen Reaktivitäten von WFNA, RFNA bzw. NTO. Auch möchte man gerne hypergole Alternativen zu den stark korrodierenden Salpetersäure-Derivaten finden.

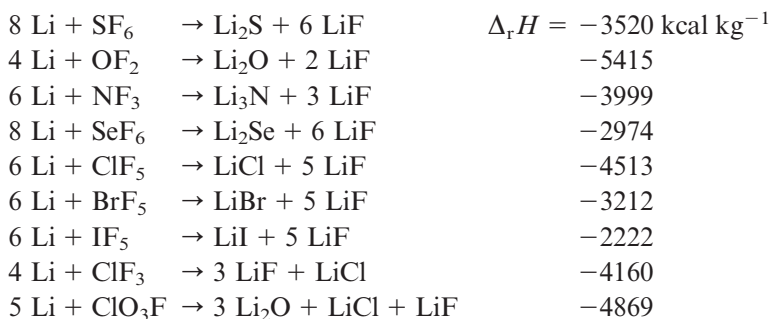
### 2.4.1 Chemical Thermal Propulsion (CTP)

Ein weiteres Spezialgebiet von Antriebssystemen stellt die **Chemical Thermal Propulsion (CTP)** dar. CTP ist hierbei definiert im Gegensatz zu STP (solar thermal propulsion) und NTP (nuclear thermal propulsion). Hierbei wird in einer sehr stark exothermen chemischen Reaktion in einem geschlossenen System Wärme, aber kein Druck erzeugt, da die Reaktionsprodukte fest bzw. flüssig sind. Über einen Wärmetauscher wird dann die Wärmeenergie auf ein fluides Medium, das eigentliche Propellant übertragen, welches zum Antrieb z. B. des Torpedos sorgt. Als Propellant eignet sich z. B. Wasser (kann vom Torpedo direkt aus der Umgebung angesaugt werden) oder  $H_2$  bzw. He aufgrund ihrer sehr geringen Mol- bzw. Atommasse. Auch in speziellen Wärmeerzeugern können die Grundlagen der CTP ausgenutzt werden. Ein gutes Beispiel für eine chemische Reaktion, die für CTP geeignet ist, ist die Umsetzung von (ungiftigem)  $SF_6$  mit leicht flüssig zu handhabendem Lithium (m. p.  $180^\circ C$ ):



Im Vergleich hierzu liefert die Umsetzung von MMH mit NTO lediglich 6515 kJ pro Kilogramm einer stöchiometrischen Mischung. Tabelle 13 zeigt deutlich den Einfluss der mittleren Molmasse der „Verbrennungsprodukte“ (hier des Propellants) auf den spezifischen Impuls.

Weitere chemische Reaktionen, die sich prinzipiell für CTP eignen sind im Folgenden dargestellt:



Es ist offensichtlich, dass das System  $Li/SF_6$  – obwohl energetisch anderen unterlegen – aufgrund seiner einfachen Handhabbarkeit und geringen Gesundheits- und Umweltgefährdung andererseits gegenüber Mischungen mit anderen Oxidatoren bevorzugt wird.

**Tab. 13** Spezifischer Impuls  $I_{sp}^*$  einer bei 10 bar und 2500 K geführten CTP-Reaktion Li/SF<sub>6</sub> in Abhängigkeit vom verwendeten Propellant.

Propellant	$M(\text{Propellant})/\text{g mol}^{-1}$	$I_{sp}^*/\text{s}$
H <sub>2</sub>	2	900
He	4	500
H <sub>2</sub> O	18	320
N <sub>2</sub>	28	230

## 2.5 Pyrotechnika

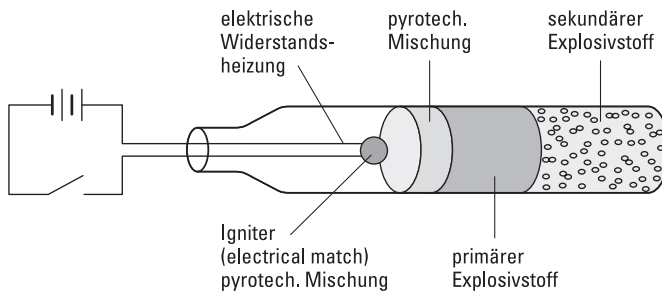
### 2.5.1 Detonatoren, Igniter, Verzögerungssätze und wärmeerzeugende Pyrotechnika

Der Begriff Pyrotechnik ist aus dem Altgriechischen abgeleitet und bedeutet etwa so viel wie die Kunst des Feuers oder die Kunst, mit dem Feuer umzugehen. Ähnlich wie bei Explosivstoffen oder Treibstoffen, liegen auch hier stark exotherme Reaktionen zugrunde, wobei Explosivstoffe die größten und Treibstoffe relativ die geringsten Reaktionsgeschwindigkeiten aufweisen. Pyrotechnika liegen etwa dazwischen. Im Gegensatz zu Explosivstoffen, die bei der Reaktion große Mengen an Gas freisetzen, bilden Pyrotechnika auch und hauptsächlich feste Rückstände. Grundsätzlich besteht jeder pyrotechnische Artikel aus einem Oxidations- und einem Reduktionsmittel. Darüber hinaus können, je nach Anwendungszweck, Bindemittel, Treibladungen, Farbgeber sowie Rauch- und Knallsätze enthalten sein. Im Gegensatz zu Sprengstoffen, die oxidierende und reduzierende Einheiten häufig in einem Molekül vereinen (z. B. TNT, RDX), sind Pyrotechnika traditioneller Weise Mischungen verschiedener Substanzen. Viele pyrotechnische Reaktionen sind demnach Festkörperreaktionen, was eine wohldefinierte Partikelgröße und größtmögliche Homogenität erfordert. Die bei den pyrotechnischen Umsetzungen freiwerdende Energie liefert in der Regel eine Flamme und zum Teil damit in Kombination Rauch, Licht und zusätzlich Gas. Pyrotechnika haben vielerlei Anwendung, einige sind in Tabelle 14 zusammengestellt.

Pyrotechnische Mischungen, die als Initiatoren (initiators) in Sprengkapseln (blasting caps, detonators) oder als first fires in Treibladungspulvern eingesetzt werden, sind sehr leicht zu initiieren. Hierbei stößt der Initiator eine Flamme aus, wenn dieser durch ein Metall getroffen wird (Aufschlagzünder) oder wenn er elektrisch durch Widerstandsheizung (bridge wire) initiiert wird. Das first fire initiiert dann das Treibladungspulver (Aufschlagzünder) oder ein first fire eines elektrischen Streichholzes (electrical match) initiiert eine pyrotechnische Mischung in einem Detonator, die wiederum einen primären Explosivstoff initiiert der dann einen sekundären Explosivstoff im Detonator zündet, dessen Schockwelle dann die Hauptladung (nicht Bestandteil des Detonators) initiiert. Abbildung 33 zeigt schematisch den Aufbau eines Detonators, der durch ein electrical match (Igniter) initiiert wird.

**Tab. 14** Anwendungsgebiete von Pyrotechnika.

Pyrotechnika	Art der Anwendung	Beispiel
Wärmeerzeugende Pyrotechnika	Zündsätze, Zündschnüre	
	pyrotechnische Mischungen in Detonatoren (blasting Caps, detonators or primers)	s. Abb. 24
	elektrische „Matches“ in Ignitern („first fires“)	Ox: $\text{KNO}_3$ , $\text{BaO}_2$ Fuel: Mg, Ti, Si s. Abb. 33
	Brandsätze Aufschlagzünder für TLPs Verzögerungs-Sätze (Bomben, Projektile, Granaten)	$\text{KClO}_3 + \text{TNT} + \text{PbO}_2$ , $\text{Sb}_2\text{S}_5$ gasbildend: Schwarzpulver gas-frei: Metall-Oxide u. –Chromate + Metall-Pulver
	Zündhölzer	Kopf: $\text{Sb}_2\text{S}_3$ oder $\text{S}_8 + \text{KClO}_3$ Reibfläche: $\text{P}_{\text{rot}}$ + Glas
Raucherzeugende Pyrotechnika	Tarnnebel	
Lichterzeugende Pyrotechnika	Signalmunition	
	Köder-Munition (IR-Bereich) Feuerwerk	MTV

**Abb. 33** Schematische Darstellung eines Detonators mit elektrischen Igniter.

In der Regel wird der Igniter aus Sicherheitsgründen erst kurz vor der Zündung in den Detonator eingeführt. Typische Beispiele für primäre Explosivstoffe in Detonatoren sind  $\text{SAcN}$  (Silber-Acetylid-Nitrat,  $\text{Ag}_2\text{C}_2 \cdot 6 \text{AgNO}_3$ ) und für sekundäre Explosivstoffe PETN.

Anzündsätze in Munition sind z. B. unter dem Handelsnamen **SINOXID** (= ohne Rost) der Fa. Dynamit Nobel im Handel. Im Gegensatz zu den früher verwendeten Quecksilberfulminat-Kaliumchlorat-Mischungen bestehen sie aus Bleistyphnat (Abb. 15), Tetrazen (Abb. 21), Bariumnitrat, Bleidioxid, Antimonsulfid und Calciumsilizid. Speziell zu Übungen in geschlossenen Ständen wurden **SIN-**



**TOX**-Anzündsätze (nicht toxisch) entwickelt, die keine Blei-, Antimon und Barium-haltigen Verbrennungsprodukte erzeugen. Diese Anzündsätze bestehen im Wesentlichen aus Diazodinitrophenol (oder Strontium-diazodinitroresorcinat) und Tetrazen als Initialsprengstoff und Zinkperoxid als Oxidationsmittel.

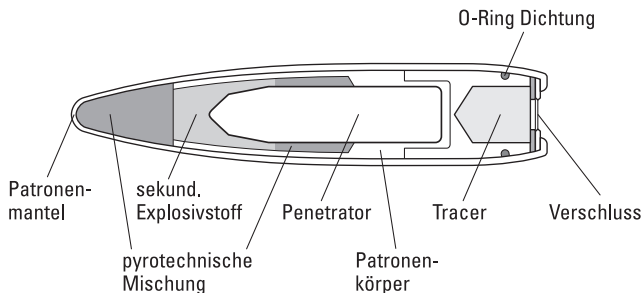
In Feuerwerken wird immer noch Schwarzpulver als first fire eingesetzt.

Ausschließlich **wärmeerzeugende Pyrotechnika** werden in geschlossenen Systemen eingesetzt und dürfen daher keinen Druck aufbauen (nur flüssige und feste Reaktionsprodukte). Diese können bei militärischen Operationen zum Erwärmen von Nahrung und Wasser sowie zum Löten eingesetzt werden. Meist bestehen die Mischungen aus Zink,  $\text{BaCrO}_4$  und Magnesium und werden durch Schlag oder Reibung initiiert.

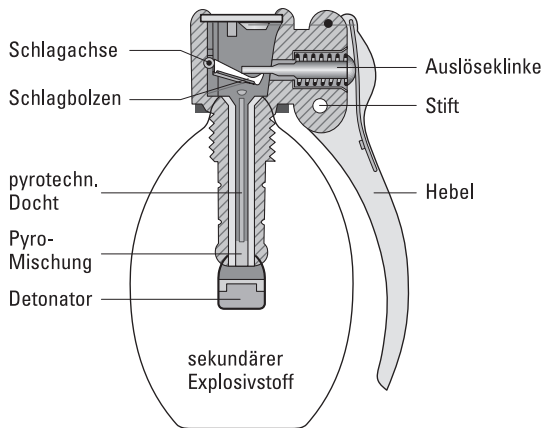
Bei den Verzögerungssätzen kann man zwischen gasbildenden (z. B. Schwarzpulver) und gas-freien Mischungen unterscheiden. Beim Einsatz in geschlossenen Systemen (Bomben, Granaten, Projektilen) werden nur gas-freie Verzögerungssätze angewendet. Die gewünschte Abbrandgeschwindigkeit ( $\text{mm ms}^{-1}$  bis  $\text{mm s}^{-1}$ ) hängt dabei vom Einsatzzweck ab. Verzögerungssätze mit hohen Abbrandgeschwindigkeiten werden beispielsweise in Projektilen eingesetzt, die bei Aufprall explodieren sollen, während solche mit niedrigen Abbrandgeschwindigkeiten vor allem Zeitzünder (Abbrandzünder) in Hand- (ca. 5 s) und Rauch-Granaten verwendet werden. Beispiele für gas-freie Verzögerungssätze sind die folgenden Mischungen:

1. Fuel: B, Si    Oxidator:  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,
2. Fuel: W    Oxidator:  $\text{BaCrO}_4$ ,  $\text{KClO}_4$ ,
3. Fuel: Mg    Oxidator:  $\text{PbCrO}_4$ ,  $\text{BaCrO}_4$ ,
4. Fuel: Cr    Oxidator:  $\text{BaCrO}_4$ ,  $\text{KClO}_4$ .

Abbildung 34 zeigt den schematischen Aufbau eines 12.7 mm „multipurpose“ Projektils mit pyrotechnischer Mischung (Incendary) und sekundärem Explosivstoff. Abbildung 35 zeigt den schematischen Aufbau einer Handgranate mit pyrotechnischem Verzögerungszünder. Bomben wie z. B. die MK 80-Serie, bei denen ca. 45 % der Gesamtmasse Explosivstoff ist, besitzen meist pyrotechnische („nose“ oder „tail“) Zündvorrichtungen.



**Abb. 34** Schematischer Aufbau eines 12.7 mm multipurpose Projektils.



**Abb. 35** Schematischer Aufbau einer Handgranate mit pyrotechnischem Zeitzünder.

### 2.5.2 Lichterzeugende Pyrotechnika

Pyrotechnische Formulierungen, die elektromagnetische Strahlung im sichtbaren Bereich emittieren, werden als Fallschirmleuchtkugeln oder hand-gehaltene Signal-Fackeln zur großflächigen Illumination bzw. Markierung bestimmter Positionen (Ziele, Landepositionen für Flugzeuge bzw. Fallschirmjäger etc.) eingesetzt [13–16]. Beispielsweise wird rot oft von Flugzeugbesatzungen genutzt, um die Position nach einer Notlandung oder einem Absturz im Notfall bekannt zu geben. Grün und gelb werden von Bodentruppen zur Markierung ihrer Positionen benützt und weiß ( $\text{Mg} + \text{Ba}(\text{BO}_3)_2 + \text{KNO}_3$ ; Al, Ti und Zr werden ebenfalls als Fuels für weißes Licht benützt) dient zur großflächigen Illuminierung bei Nacht. Die Intensität und Wellenlänge (Farbe des emittierten Lichts) sind dabei von den Komponenten in der abbrennenden pyrotechnischen Mischung abhängig. Pyrotechnika, die bei etwa  $2200^\circ\text{C}$  abbrennen, enthalten meist Perchlorate als Oxidationsmittel sowie organische Treibmittel (z. B. Nitrocellulose). Zur Erhöhung der Flammtemperatur auf  $2500\text{--}3000^\circ\text{C}$  werden oft Metallpulver wie z. B. Magnesium zugesetzt. Die Emission bestimmter Spektralfarben kommt durch den Zusatz anderer Metalle und Metallsalze zustande. Natrium wird dabei für gelb, Strontium für rot und Barium meist für grün verwendet. Die Hauptemitter der jeweiligen Banden sind atomares Na für gelb,  $\text{Sr}^{(\text{I})}\text{OH}$  und  $\text{Sr}^{(\text{I})}\text{Cl}$  für rot sowie  $\text{Ba}^{(\text{I})}\text{Cl}$  und  $\text{Ba}^{(\text{I})}\text{OH}$  für grün (Tab. 15).  $\text{BaO}$  ist ebenfalls ein starker Emitter in Barium-Leuchtsätzen (Tab. 15). Der für die Bildung der Monohydroxide  $\text{SrOH}$  und  $\text{BaOH}$  nötige Wasserstoff stammt aus den Zersetzungsprodukten des Bindermittels bzw. des PVC (Tab. 15), die Cl-Atome stammen aus dem Perchlorat-Oxidationsmittel bzw. ebenfalls aus dem PVC. Tabelle 16 zeigt die Zusammensetzung einiger wichtiger farbiger Leuchtsätze.

Aus ökologischer und toxikologischer Sicht problematisch ist allerdings der relativ hohe Gehalt an Perchlorat in allen Leuchtsätzen (Tab. 16) sowie die Verwen-

**Tab. 15** Spektren der aus pyrotechnischer Sicht wichtigsten Atome und Moleküle.

Element	Emitter	Wellenlänge / nm	Farbe
Lithium	atomares Li	670.8	rot
		460	blau
		413	violett
		497	blaugrün
		427	violett
Natrium	atomares Na	589.0, 589.6	gelb
Kupfer	CuCl	420–460	blauviolett
		510–550	grün
Strontium	SrCl	661.4, 662.0, 674.5, 675.6	rot
	SrCl	623.9, 636.2, 648.5	orange
	SrCl	393.7, 396.1, 400.9	violett
	SrOH	605.0, 646.0	orange
	atomares Sr	659.0, 667.5, 682.0	rot
		460.7	blau
Barium	BaCl	507, 513.8, 516.2, 524.1, 532.1, 649	grün
	BaOH	487,	rot
		512	blaugrün
	BaO	604, 610, 617, 622, 629	grün
	atomares Ba	553.5, 660	orange grün rot

**Tab. 16** Zusammensetzung ausgewählter farbiger Leuchtsätze [%].

Bestandteil	Red Navy	Red Highway	Green Navy	Yellow Navy	White Navy
Mg	24.4		21.0	30.3	30
KClO <sub>4</sub>	20.5	6.0	32.5	21.0	
Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	34.7	74.0			variiert
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>			22.5	20.0	53
PVC	11.4		12.0		
Na <sub>2</sub> (COO) <sub>2</sub>				19.8	
Cu-Pulver			7.0		
Bitumen	9.0			3.9	
Binder (VAAR)		10.0	5.0	5.0	5
S <sub>8</sub>		10.0			

dung des Schwermetalls Barium in den grünen Farbsätzen. Somit können bei der Herstellung und beim Abbrand der Leuchtsätze giftiges Perchlorat und lösliche Bariumsalze ins Grundwasser gelangen. Das ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> Anion ist ein vermutetes Teratogen und hat erwiesenermaßen negative Auswirkungen auf die Schilddrüsenfunktion. Die Aufnahme von Iod in die Schilddrüse wird durch chronische Perchloraufnahme kompetitiv unterdrückt, wodurch es zu Schilddrüsenunterfunktion

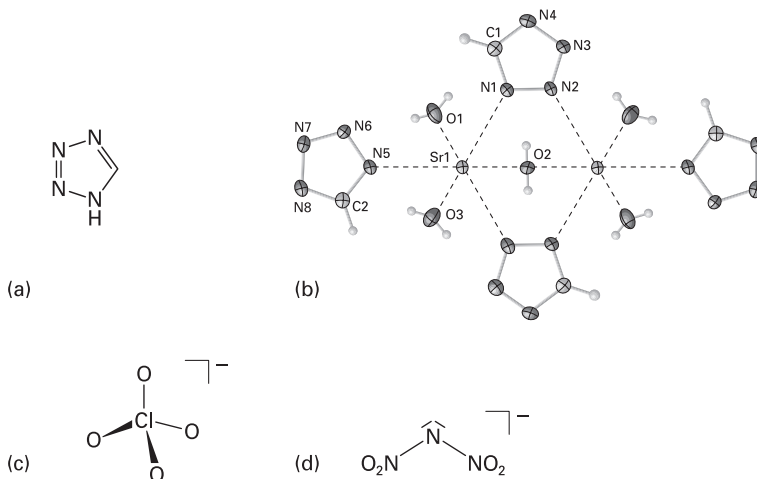
kommt. Darüber hinaus führen die verwendeten Binder und anderen Zusätze (PVC, Bitumen, Schwefel) oft zu einem stark rauchenden Abbrand. Die derzeitige Forschung beschäftigt sich daher mit der Entwicklung:

- Perchlorat-freier farbiger roter und grüner Leuchtsätze,
- Barium in Form schwer-löslicher Ba-Salze (nicht  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ),
- Barium- (Schwermetall-) freier grüner Leuchtsätze,
- schwach-/nicht-rauchender roter, grüner und gelber Leuchtsätze.

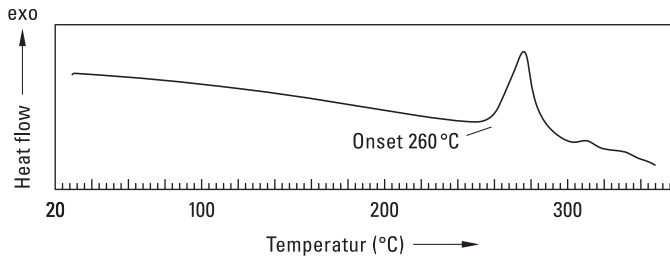
Viele der neu entwickelten Pyrotechnika basieren auf Metall-Komplexen mit sehr stickstoffreichen Liganden, meist Tetrazol-Derivaten (Abb. 36), und beziehen im Gegensatz zu konventionellen energetischen Substanzen ihre Energie nicht aus der Oxidation eines Kohlenstoffgerüsts, sondern aus ihren hohen (positiven) Bildungswärmen. Diese Verbindungen eignen sich zur Anwendung als Treibmittel, Reduktionsmittel oder Farbgeber – bevorzugt mit weniger giftigen Metallsalzen wie  $\text{Cu}^{\text{II}}$  anstelle von  $\text{Ba}^{\text{II}}$ .

Da umweltverträgliche Pyrotechnika in erster Linie auf Perchlorate und Schwermetalle verzichten sollten, wurden neuartige rote und grüne Formulierungen entwickelt, die Cu anstatt Ba enthalten und bei denen das Perchlorat durch andere Oxidationsmittel (z. B. Nitrat, Dinitramid, Abb. 36) ersetzt wurde. Der hohe Stickstoffgehalt gewährleistet auch eine weitgehende Reduzierung der Rauch und Feinstaubbelastung und führt somit zu deutlich verbesserter Farbbrillanz.

Extrem wichtig zur sicheren Handhabung solcher pyrotechnischer Mischungen ist neben der chemischen Stabilität (Verträglichkeit mit Binder und anderen Zusatzstoffen) vor allem die thermische Belastbarkeit und die möglichst niedrige Schlag-



**Abb. 36** Molekülstruktur von 1-*H*-Tetrazol (a), der farbgebenden Strontium-Verbindung der umweltfreundlichen roten Pyrotechnik-Mischung (b), des Perchlorat-Anions (c) und des Dinitramid-Anions (d).



**Abb. 37** DSC-Thermogramm der neuen umweltfreundlichen roten Mischung.

Reibe- und elektrostatische Empfindlichkeit. Abbildung 37 zeigt exemplarisch an einem DSC-Thermogramm (Differential Scanning Calorimetry), dass die neue umweltfreundliche rote Mischung (farbgebende Komponente aus Abb. 36) thermisch bis ca. 260 °C stabil ist. Die Empfindlichkeit gegenüber elektrostatischer Entladung (ESD) konnte ebenfalls bis auf 1 J gesenkt werden (vgl. typische Werte für den menschlichen Körper liegen bei 0.005–0.02 J).

Der Schutz der Umwelt durch den Einsatz nachhaltiger Technologien ist eine der größten und wichtigsten Aufgaben unserer Zeit. Im Rahmen des Konzeptes der „triple bottom line plus“ (mission, environment, community + economy) (Abb. 38) versucht die U.S. Army in Zusammenarbeit mit führenden Wissenschaftlern weltweit die Nachhaltigkeit ihrer Operationen und Einsätze zu gewährleisten. Ein gutes Beispiel hierfür ist die Erforschung neuer, umweltschonender Pyrotechnika, die aufgrund Ihrer Leistung zum Erfolg der Operation beitragen, dabei aufgrund ihres „grünen“ Charakters der Umwelt nicht schaden und gleichzeitig die wirtschaftlichen (neue innovative Techniken, Reduktion der Kosten für Grundwassersanierung) Interessen und die der örtlichen Bevölkerung (geringere Belastung durch Feinstaub, Schwermetalle und Perchlorate nahe Truppenübungsplätzen) berücksichtigen.

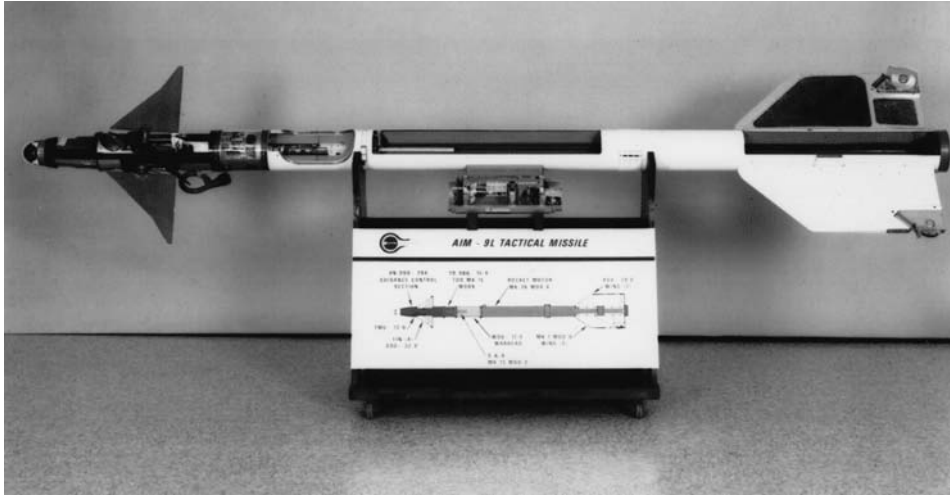


„Sustain the Mission – Secure the Future“

**Abb. 38** Triple bottom line plus.

### 2.5.3 Decoy Flares (Täuschkörper)

Unter einem Infrarot (IR)-Köder oder einem Täuschkörper (engl. decoy flare oder countermeasure munition) versteht man ein pyrotechnisches System, welches die IR-Signatur eines Flugzeugs imitiert und somit Boden-Luft-, Wasser-Luft- oder



**Abb. 39** Die AIM-9 Sidewinder (AIM = Aerial Intercept Missile) ist eine wärmesuchende Luft-Luft-Lenkwanne für Kämpfe auf kurze Distanz, die von den meisten westlichen Kampf- flugzeugen mitgeführt werden kann. Im Laufe der inzwischen 50-jährigen Geschichte wurden mit der Sidewinder mehr Flugzeuge abgeschossen als mit jedem anderen Flugkörper.

Luft-Luft-Raketen, sogenannte IR guided missiles vom wirklichen Ziel ablenkt. Einer der ersten und berühmtesten IR-Seeker war die in China Lake entwickelte „Sidewinder“ (Abb. 39).

Die Sidewinder hat einen hochexplosiven Sprengkopf und ein infrarotbasiertes wärmesuchendes Lenksystem. Ihre weiteren Bestandteile sind ein optischer Zieldetektor, das Leitwerk und der Raketenmotor. Das Lenksystem leitet den Flugkörper direkt in die heißen Triebwerke des Gegners (oder was der Flugkörper dafür hält). Eine Infrarot-Einheit kostet weniger als jedes andere Lenksystem. Nach dem Abschuss benötigt der Flugkörper keine Unterstützung seitens der abfeuernden Plattform mehr und lenkt sich selbstständig ins Ziel.

Um sich gegen solche wärmesuchenden Lenksysteme zu schützen wurden und werden bereits seit den späten 50er Jahren des letzten Jahrhunderts pyrotechnische Täuschkörper auf der Basis von Schwarzkörperstrahlern (oder besser Graukörper-Strahlern) entwickelt. Die spezifische Ausstrahlung ( $W$  in  $\text{W cm}^{-2} \mu\text{m}^{-1}$ ) kann hierbei durch das Gesetz von Planck beschrieben werden:

$$W_{\lambda} = \frac{2\pi h c^2}{\lambda^5} \frac{1}{e^{hc/\lambda kT} - 1}$$

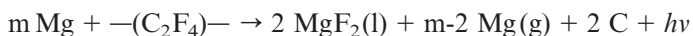
Hierbei ist  $\lambda$  (in  $\mu\text{m}$ ) die Wellenlänge,  $h$  die Planck-Konstante ( $6.626 \times 10^{-34} \text{ W s}^2$ ),  $T$  die absolute Temperatur des Strahlers (in K),  $c$  die Lichtgeschwindigkeit ( $2.998 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1}$ ) und  $k$  die Boltzmann-Konstante ( $1.38 \times 10^{-23} \text{ W s K}^{-1}$ ).

Nach dem Gesetz von Wien verschiebt sich das Maximum Wellenlänge der Schwarzkörperstrahlung  $\lambda_{\max}$  ( $\mu\text{m}$ ) mit zunehmender Temperatur  $T$  (K) in Richtung zu kürzeren Wellenlängen (höherer Energie):

$$\lambda_{\max} = 2897.756 \mu\text{m K } T^{-1}$$

Da in der Realität keine echten schwarzen Strahler (für die das Planck-Gesetz gilt, W), sondern eher sogenannte graue Strahler (W') vorliegen, hat man das Verhältnis  $\varepsilon$  als den Quotienten  $W'/W$  definiert, wobei man  $\varepsilon$  Werte zwischen 0 und 1 (1 = echter schwarzer Strahler) annehmen kann. Beispielsweise verhält sich Ruß ( $\varepsilon > 0.95$ ) nahezu wie ein schwarzer Strahler, während MgO eher ein grauer Strahler ist.

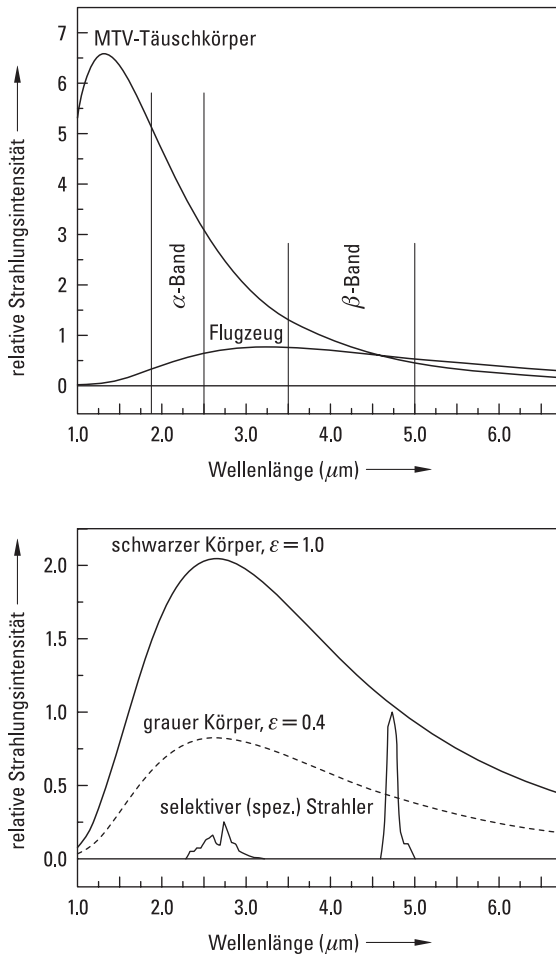
Wärmesuchende Lenksysteme arbeiten meist mit lichtelektrischen IR-Detektoren in sogenannten  $\alpha$ -Band (PbD,  $2-3 \mu\text{m}$ ) oder im  $\beta$ -Band (PbSe,  $3-5 \mu\text{m}$ ). Während die heißen Stahlrohrbleche (Tail Pipes) einer Flugzeugturbine typischerweise eine Graukörperstrahlung mit  $\lambda_{\max}$  zwischen 2 und  $2.5 \mu\text{m}$  emittieren, wird diese überlagert von selektiver Strahlung der heißen Abgase ( $\text{CO}_2$ , CO,  $\text{H}_2\text{O}$ ) im Bereich von  $\lambda_{\max} = 3-5 \mu\text{m}$ . Abbildung 40 zeigt die typische IR-Signatur eines Flugzeugs im  $\alpha$ - und  $\beta$ -Band. Zur Imittierung dieser Signatur wurden ursprünglich Al/ $\text{WO}_3$ -Thermite in Graphit-Kugeln eingesetzt (Durchmesser 10 cm, Dicke 2 mm), da Graphit im Bereich von  $< 2.8 \mu\text{m}$  eine sehr gute Schwarzkörperstrahlung mit  $\varepsilon = 0.95$  emittiert. Heute werden meist pyrotechnische Mischungen aus Mg und perfluorierten Polymeren (Mg/Teflon/Viton, MTV) eingesetzt, da der hier bei sehr hohen Temperaturen (ca. 2200 K) entstehende Kohlenstoff-Ruß ( $\varepsilon \approx 0.85$ ) ein guter IR-Emitter ist. Der schematische Aufbau eines IR-Täuschkörpers ist in Abbildung 41 gezeigt. Die Hauptreaktion zwischen Mg und Teflon kann wie folgt formuliert werden, wobei  $m \geq 2$  ist:



Die stark exotherme Reaktion der Bildung von  $\text{MgF}_2$  erhitzt hierbei den entstehenden Kohlenstoff-Ruß auf ca. 2200 K, der dann die IR-Strahlung emittiert. Darüber hinaus wird bei Mg-reichen Formulierungen ( $m \geq 2$ ) das verdampfte Mg in der Gasphase oxidiert (3100 K). Zusätzlich kann der durch reduktive Eliminierung des Fluors aus dem Teflon entstandene Kohlenstoff durch atmosphärischen Sauerstoff weiter zu CO bzw.  $\text{CO}_2$  oxidiert werden:



Somit überlagert sich bei der Strahlung eines MTV-Täuschkörpers ebenfalls die Graukörperstrahlung des Kohlenstoff-Rußes (intensiv) mit der weniger intensiven selektiven Strahlung des CO bzw.  $\text{CO}_2$ . Abbildung 40 zeigt zusätzlich zur typischen

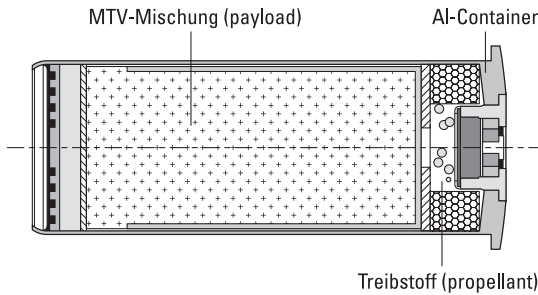


**Abb. 40** Vergleich der relativen Strahlungsintensität eines Flugzeugs und eines MTV-Täuschkörpers.

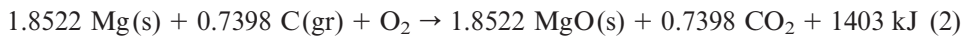
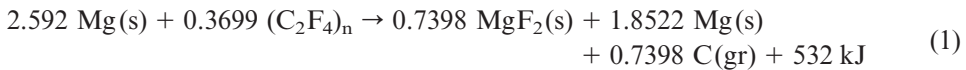
wellenlängenabhängigen Intensität der Strahlung eines Flugzeugs auch die eines MTV-Täuschkörpers.

Typische pyrotechnische Wirkmassen zur Erzeugung von Schwarzkörperstrahlung enthalten also Magnesium als Brennstoff und ein fluorhaltiges Oxidationsmittel wie z. B. Polytetrafluorethylen, PTFE,  $(C_2F_4)_n$ . Bei der Reaktion (1) entsteht viel Kohlenstoff, welcher als starker Emittor im IR-Bereich durch die Reaktionswärme thermisch zur Strahlung angeregt wird. Täuschkörper-Wirkmassen sind stets Magnesium-überbilanziert (50–70 Gew.-% Mg) und nutzen den Luftsauerstoff als komplementäres Oxidationsmittel (2). Dies soll am Beispiel einer MT-Wirkmasse bestehend aus 63 Gew.-% Mg und 37 Gew.-% PTFE etwas genauer verdeutlicht werden:





**Abb. 41** Schematischer Aufbau eines IR-Täuschkörpers.



Die Primärreaktion (1) trägt also nur knapp zu einem Drittel der gesamten Reaktionswärme bei. Dessen ungeachtet beeinflusst die Primärreaktion aber den Massendurchsatz und die Abstrahlungscharakteristik der primären Reaktionszone. Daher ist es sinnvoll, die Exothermizität der Primärreaktion zu steigern, um eine möglichst hohe spektrale Effizienz,  $E$ , [ $\text{J g}^{-1} \text{sr}^{-1}$ ] zu erreichen. Aus diesem Grund wurde schon verschiedentlich vorgeschlagen, Oxidationsmittel zu verwenden, die eine höhere primäre Reaktionsenthalpie ermöglichen als PTFE. Geeignete Stoffe mit einer im Vergleich zu PTFE höheren molaren Reaktionsenthalpie mit Magnesium sind Graphitfluorid,  $(\text{CF}_x)_n$ , perfluorierte Carbocyclen  $(\text{CF})_n$  oder Difluoramin-substituierte Verbindungen  $\{\text{C}(\text{NF}_2)\}_n$ .

Die Flamme eines MTV Blocks besteht schematisch gesehen aus einer Kernzone hoher Emissivität, in welcher eine hohe Konzentration von Kohlenstoffpartikeln herrscht, die durch die Primärreaktion (1) gebildet werden. Es schließt sich eine umhüllende Schicht niedriger Emissivität an, in welcher die Oxidation des Magnesiums und des Kohlenstoffs durch den eingemischten Luftsauerstoff, beschrieben durch Reaktion (2) erfolgt, sowie eine äußere Verdünnungszone, in welcher die Abkühlung der Reaktionsprodukte  $\text{CO}_2$  und  $\text{MgO}$  durch Strahlungstransfer und Wärmeleitung an die umgebende Atmosphäre stattfindet. Die hohe Verbrennungstemperatur der umhüllenden Schicht heizt die innere Kernzone weiter auf und beeinflusst damit wesentlich deren Strahlungscharakteristik. Weiterhin bestimmen auch die räumliche Ausdehnung der Kernzone sowie die Konzentration der Kohlenstoffpartikel in ihr die Ausstrahlung. Häufig ist nun die Konzentration der Kohlenstoffpartikel im Innern der Kernzone so hoch, dass diese nicht direkt an die Umgebung ausstrahlen können und somit nicht zur Strahlungsintensität beitragen können. Durch Verdünnung der Kernzone mit einem optisch transparenten Gas wie z. B. Stickstoff kann die Kernzone expandiert werden und auch die Konzentration verringert werden, so dass ein größerer Anteil an Kohlenstoffpartikeln in die

Umgebung ausstrahlen kann. Insofern sollte eine strahlungsoptimierte Wirkmasse einen hinreichend hohen Anteil an Stickstoff beim Abbrand liefern.

Es wurde nun kürzlich gefunden, dass Mischungen aus Magnesium und perfluoralkylierten Tetrazolaten eine höhere Strahlungsintensität liefern als Wirkmassen nach dem Stand der Technik auf Basis Magnesium und z. B. PTFE, obgleich die molare Reaktionsenthalpie für die zu Gleichung (1) analoge Reaktion niedriger ist als für z. B. MTV.

Es ist klar, dass die Intensität der Täuschkörperstrahlung sowohl mit dem Massenumsatz ( $\text{kg s}^{-1}$ , größere Flares) wie auch mit der Abbrandgeschwindigkeit steigt. Die gegenwärtige Forschung geht unter anderem dahin, Zusätze zu finden (z. B. 10 % Zr-Pulver), die die Abbrandgeschwindigkeit bis um den Faktor 1.5 erhöhen. Den größten Einfluss auf die Abbrandgeschwindigkeit  $r$  aber hat der Druck  $p$  (s. Kap. 1.3), wobei der Koeffizient  $a$  den Einfluss der Temperatur ( $a = f(T)$ ) auf die lineare Abbrandgeschwindigkeit beschreibt:

$$r = \beta p^a$$

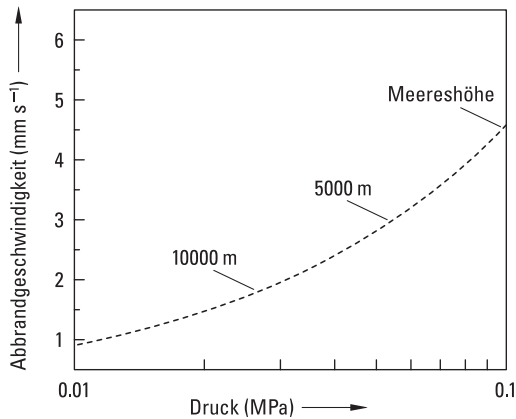
Zur Erhöhung der Reaktionstemperatur kann man auch dadurch beitragen, dass man Komponenten mit weniger negativer Bildungswärme einsetzt als PTFE. In einigen Mischungen wird daher Graphitfluorid oder auch Polycarbonmonofluoride (PMF) anstelle von PTFE eingesetzt. Hierdurch erzielt man eine höhere Verbrennungsenthalpie bei gleichzeitig höherer thermischer Stabilität des PMF gegenüber dem PTFE (längere Lagerfähigkeit). Eine typische PMF-Mischung hat etwa die folgende Zusammensetzung:

- 55–65 % Mg (Brennstoff, Fuel),
- 30–40 % PMF (Oxidator),
- 5 % Viton (Binder).

Auch nimmt aufgrund der Druckabhängigkeit die lineare Abbrandgeschwindigkeit mit zunehmender Flughöhe stark ab (Abb. 42).

Das größte Problem und damit die größte Herausforderung für die Forschung aber ist das Verhältnis  $\Theta$  der relativen Intensitäten im  $\alpha$ - ( $I_\alpha$ ) bzw.  $\beta$ -Band ( $I_\beta$ ). Während dieses Verhältnis für MTV-Mischungen  $\Theta(\text{MTV}) = (I_\alpha)/(I_\beta)$  um etwa 1.3–1.4 liegt, zeigen Flugzeuge ein  $\Theta(\text{Flugzeug}) = (I_\alpha)/(I_\beta)$  von etwa 0.5 bis 0.8 (s. Abb. 43). Dies bedeutet, dass moderne wärmesuchende Lenksysteme zwischen einem richtigen Ziel (Flugzeug) und einem MTV-Täuschkörper unterscheiden können. Neue Täuschkörper, die eine stärkere Emission (im  $\beta$ -Band) durch  $\text{CO}_2$  bzw.  $\text{HBO}_2$  zeigen, könnten dieses Problem lösen. Eine Möglichkeit wäre, den Täuschkörpern organische Substanzen (organic fuels) oder Bor-Verbindungen (Bildung von  $\text{HBO}_2$ ) und zusätzlich Oxidatoren (AP) zuzusetzen, hier aber wird es dann oft mit der zu geringen Intensität der Strahlung problematisch. Dies ist ein gegenwärtiges Gebiet der Forschung und kann daher nicht abschließend beantwortet werden.

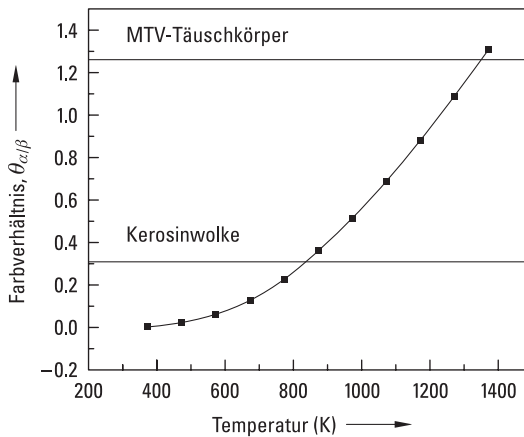
In Abbildung 40 zeigt der flachere Graph die totale Farbtemperatur eines Flugzeugs unter Berücksichtigung des hohen Anteils selektiver  $\text{CO}_2$  Strahlung. Formal



**Abb. 42** Druckabhängigkeit der linearen Abbrandgeschwindigkeit einer MTV-Mischung (50 % Mg, 45 % PTFE, 5 % Viton).

bedarf es daher eines relativ kühlen Körpers um das gezeigte Bandenverhältnis  $\beta/a$  zu erreichen. In der Praxis bedeutet dies die Verwendung von relativ kühlen Kontinuum-Strahlern, wie z. B. pyrophore Metallfolien, oder aber eben Verbrennung von Kohlenwasserstoffen zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$ .

In Abbildung 43 ist der Sachverhalt noch etwas deutlicher dargestellt.



**Abb. 43** Farbverhältnis  $\theta_{\alpha/\beta}$  für Schwarzkörperstrahlung als Funktion der Temperatur.

#### 2.5.4 Raucherzeugende Munition

Raucherzeugende Munition wird vor allem als Tarnnebel zum Selbstschutz (Unsichtbarmachung im sichtbaren und IR-Bereich) sowie zum Vernebeln des Gegners eingesetzt (Abb. 44). Beim Vernebeln wird eine Aerosol-Wolke zwischen den Be-

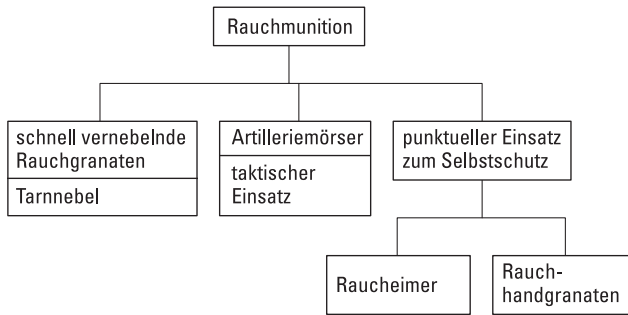


Abb. 44 Einsatz von Rauchmunition.

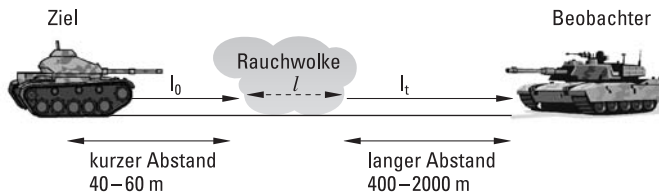


Abb. 45 Typisches Vernebelungs-Szenario.

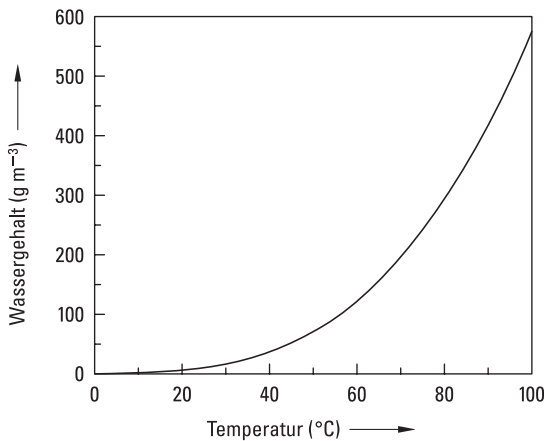


Abb. 46 Maximaler Wassergehalt der Atmosphäre als Funktion der Temperatur.

obachter und das mögliche Ziel gebracht (Abb. 45). Hierbei muss man zwischen nicht-hygroscopischen (z. B. Kohlenstoff-Ruß, Metall-Partikel) und hygroscopischen ( $\text{P}_4\text{O}_{10}$ ) Aerosolen unterscheiden. Nahezu alle heute verwendeten Aerosole basieren auf rotem Phosphor und sind daher hygroscopisch, womit ihre Effektivität auch von der relativen Luftfeuchtigkeit abhängt (Abb. 46).

Um die Verbrennungseffektivität und die Abbrandgeschwindigkeit zu erhöhen, wird kein reiner roter Phosphor, sondern Formulierungen meist mit Natrium- oder

Kaliumnitrat, einem organischen Binder und ggf. einem Aerosol-Agenz ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) eingesetzt. Typische einfache Rauch-Formulierungen, die auf rotem Phosphor mit ca. 10–75 % P basieren, sind:

Composition 1	Roter Phosphor	Raucherzeuger	10 %
	$\text{KNO}_3$	Oxidator	30 %
	$\text{NH}_4\text{Cl}$	Aerosol-Additiv	60 %
Composition 2	Roter Phosphor	Raucherzeuger	50 %
	$\text{CaSO}_4$	Oxidator	37 %
	Bor	fuel & burn rate modifier	19 %
	Viton	Binder	3 %
Composition 3	Roter Phosphor	Raucherzeuger	75 %
	$\text{CuO}$	Oxidator	10 %
	Mg	fuel & burn rate modifier	11 %
	versch. Binder	Binder	4 %

Zunehmend möchte man aber neben dem einfachen Vernebelungseffekt im sichtbaren Bereich auch ein Shielding im mittleren und fernen IR-Bereich, da man sonst durch elektro-optische Wärme-Sensoren dennoch vom Feind erkannt werden kann. Obwohl Rauch-Formulierungen, die auf rotem Phosphor basieren, exzellent im sichtbaren ( $0.36\text{--}0.76\ \mu\text{m}$ ) und nahen IR-Bereich ( $0.76\text{--}1.3\ \mu\text{m}$ ) abschirmen, aber nur mäßig im mittleren und fernen IR-Bereich, werden sie dennoch fast ausschließlich auch für diesen Bereich genutzt aufgrund ihrer sonst unübertroffenen Eigenschaften (Aerosol-Bildung, sichtbarer Bereich, geringe Toxizität etc.). Somit ist der einzige Weg, eine gute Abschirmung auch im mittleren und fernen IR-Bereich zu garantieren, höhere Massenumsätze (pro Zeit) an rotem Phosphor zu erreichen. Dies kann u. a. durch die folgenden Schritte erzielt werden:

1. höhere Dichte der Formulierung durch Pressen → bessere thermische Leitfähigkeit,
2. höherer Druck bei der Verbrennung (s. auch Kap. 1.3.),
3. höhere thermische Leitfähigkeit durch weitere Komposit-Materialien (metallische Brennstoffe oder Kohlenstoff-Fasern),
4. stärker exotherme chemische Reaktionen → höhere Temperatur,
5. größere Oberfläche (keine runden Kugeln),
6. besserer Anzündungsprozess (detonative Zündung).

Besonders interessant ist der Aspekt der stärker exothermen Reaktion (4). Dies macht die Anwesenheit eines energetischen Zusatzstoffes erforderlich. Hierzu eignen sich beispielsweise

- a) Metalle/Metallnitratre,
- b) Metalle/Fluorkohlenstoffe (s. auch Kap. 2.5.3),

- c) Metalle/Oxide,  
d) andere homogene hochenergetische Materialien.

Beispiele für solche „advanced“ raucherzeugenden Zusammensetzungen sind die beiden folgenden Formulierungen:

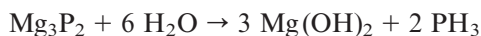
Composition 4	Mg	7–12 %
	roter Phosphor	65–70 %
	PTFE	17 %
	Polychloroprene Binder	6 %

Composition 5	Mg	12 %
	roter Phosphor	66 %
	KNO <sub>3</sub>	16 %
	Polyvinylalkohol (PVA)	6 %

Ein grundsätzliches Problem bei Formulierungen von rotem Phosphor mit Magnesium, speziell bei solchen mit substoichiometrischem Oxidator Gehalt, allerdings ist, dass eine thermodynamisch begünstigte Nebenreaktion zwischen dem Phosphor und dem Mg eintreten kann:



Das somit gebildete Magnesiumphosphid kann dann mit atmosphärischer Feuchtigkeit unter Ausbildung von toxischem Phosphin reagieren:



Diese unerwünschten Reaktionen können auch sehr langsam bei der jahrelangen Lagerung von Rauchmunition ablaufen, was zu einer nicht unerheblichen Belastung der Munitionsdepots (meist Bunker oder tunnelartige Höhlen) mit PH<sub>3</sub> führen kann. Aus diesen Gründen wird das Mg in modernen Formulierungen oft durch Ti oder Zr ersetzt. Zwar können diese Metalle grundsätzlich auch die Phosphide ausbilden, nur reagieren letztere unter Normalbedingungen nicht mit Wasser. Zusätze von Bor und/oder Silicium erhöhen darüber hinaus das Shielding im mittleren und fernen IR-Bereich durch die Ausbildung von B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (4–5 μm) bzw. SiO<sub>2</sub>-Emittern (9–10 μm). Eine typische Mg-freie Rauch-Formulierung, die auch gut im mittleren und fernen IR-Bereich abschirmt ist:

Composition 6	roter Phosphor	Raucherzeuger	58.5 %
	KNO <sub>3</sub>	Oxidator	21.1 %
	Zr	energetic Fuel	4.7 %
	Si	energetic Fuel	4.7 %
	B	energetic Fuel	4.7 %
	Chloropren	Binder	6.3 %.

Die Größe der Rauchwolke und ihre Dauer hängen natürlich stark von der verwendeten Menge (kleine Handgranate oder 18 kg floating smoke pot) an Rauchmunition und vom Wetter ab. Während sich bei extrem trockenen Bedingungen (Wüste) kein guter Nebel ausbildet (s. Abb. 46), ist die Dauer der Wolke bei starkem Wind deutlich kürzer als unter windstillen Bedingungen. Typische Werte z. B. bei einer 155 mm Artillerie Rauch-Granate sind in Tabelle 17 zusammengestellt.

**Tab. 17** Typische Werte beim Einsatz einer 155 mm Artillerie Rauch-Granate.

	Sichtbarer Bereich (0.4–0.7 $\mu\text{m}$ )	Mittlerer IR-Bereich (3–5 $\mu\text{m}$ )	Ferner IR-Bereich (8–14 $\mu\text{m}$ )
Rauch-Dauer	260 s	180 s	180 s
effektive Länge	400 m	180 m	180 m
effektive Höhe	12–16 m	8–12 m	8–12 m
effektive Tiefe	ca. 40 m	ca. 40 m	ca. 40 m

Früher wurden auch  $\text{TiO}_2$ /Hexachlorethan-Mischungen zur Rauch- und Nebelerzeugung eingesetzt. Hierbei bildet sich intermediär  $\text{TiCl}_4$ , welches dann schnell zu  $\text{HCl}$  und  $\text{TiO}_2$  hydrolysiert. Solche Formulierungen werden aber von den NATO-Streitkräften nicht mehr eingesetzt, da sich einige der Reaktionsnebenprodukte als toxikologisch bzw. ökologisch bedenklich herausgestellt haben (z. B. Hexachlorbenzol, Hexachlorbutadien, chlorierte Dibenzofurane, Dibenzodioxine).

### 3 Detonation, Detonationsgeschwindigkeit und Detonationsdruck

In Kapitel 1.3 haben wir eine Detonation als das Fortschreiten einer chemischen Reaktionszone unter dem Einfluss einer Schockwelle durch ein energetisches Material in Überschallgeschwindigkeit definiert. Die Geschwindigkeit, mit der sich der Explosivstoff zersetzt, hängt dabei nur von der Geschwindigkeit der Schockwelle ab, es liegt also kein Wärmeübertragungsprozess wie bei Deflagrationen oder Verbrennungen zugrunde.

Eine Detonation kann entweder aus einer immer schneller werdenden Verbrennung entstehen (DDT, Deflagration to Detonation Transition) oder durch einen Schock (Anwendung eines primären Explosivstoffes in einem Detonator zur Initiierung eines sekundären Explosivstoffes) hervorgerufen werden.

Für ersteren Fall können wir wieder annehmen, dass die lineare Abbrandgeschwindigkeit mit dem Druck an der Oberfläche des Explosivstoffes steigt:

$$r = \beta p^a$$

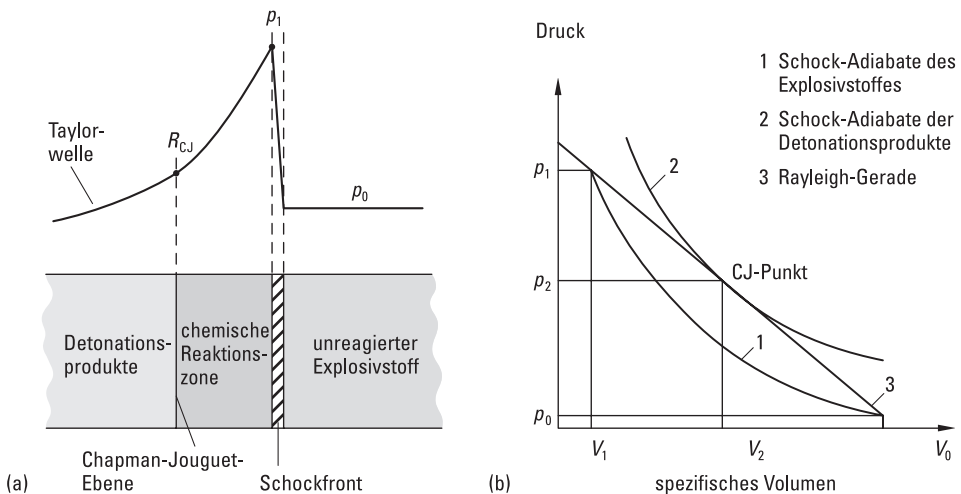
Hierbei ist  $\beta$  der Koeffizient und  $a$  der temperaturabhängige Index der Abbrandgeschwindigkeit ( $a = f(T)$ ). Für Deflagrationen ist  $a < 1$ , der Wert steigt auf  $a > 1$  für Detonationen. Der DDT-Übergang kann beispielsweise erfolgen, wenn ein Explosivstoff in einem verdämmten Rohr angezündet wird, das gebildete Gas nicht vollständig entweichen kann und somit der Druck und die Reaktionsgeschwindigkeit stark ansteigen. In einem detonierenden Explosivstoff kann somit die Reaktionsgeschwindigkeit auf über Schallgeschwindigkeit steigen und die Deflagration in eine Detonation übergehen.

Für den zweiten Fall nehmen wir an, dass ein Explosivstoff einer Schockwelle ausgesetzt wird. Diese Methode wird in Detonatoren ausgenutzt (s. Kap. 2.5.1), in denen die Schockwelle eines detonierenden primären Explosivstoffes einen sekundären Explosivstoff initiiert. Diese Schockwelle komprimiert den sekundären Explosivstoff so stark, dass die Temperatur durch adiabatische Erwärmung bis über die Zersetzungstemperatur steigt und das explosive Material direkt hinter der Schockwellenfront reagiert, wobei die Schockwelle jetzt durch die stark exotherme Reaktion des sekundären Explosivstoffes noch beschleunigt wird. Durch den Einfluss der Schockwelle wird die Dichte im Explosivstoff kurz vor der Reaktion bis auf das 1.3–1.5-fache der maximalen Dichte im Kristall (TMD) erhöht, wobei in der dünnen (bis ca. 0.2 mm) chemischen Reaktionszone direkt hinter der Schockwellenfront Temperaturen bis über 3000 K und an deren Ende Drucke bis über

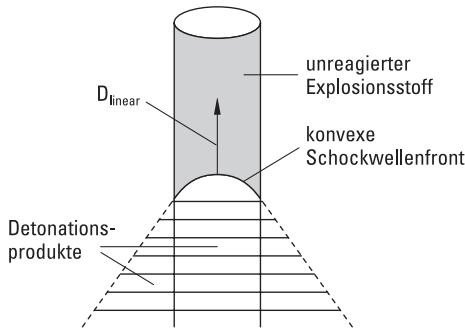


330 kbar auftreten können. Erfolgt die Fortpflanzung der Schockwelle dann in Überschallgeschwindigkeit durch den Explosivstoff, bezeichnet man den Vorgang als Detonation. Die Schockwelle bewegt sich also unter ständiger Beschleunigung durch den Explosivstoff, bis sie einen stationären Zustand erreicht. Dieser **stationäre Zustand** wird dann erreicht, wenn die durch die exothermen chemischen Reaktionen **freiwerdende Energie gleich ist der Energie, die als Wärme an die Umgebung abgegeben wird + der Energie, die notwendig ist, die Kristalle zu komprimieren und zu verschieben**. Dies bedeutet, dass, wenn diese chemischen Reaktionen unter Freisetzung von Wärme bei konstantem Druck und Temperatur ablaufen, die Fortpflanzung der Schockwelle zu einem selbsterhaltenden Prozess wird.

Unter dem Einfluss des dynamischen Verhaltens der Schockwelle wird eine dünne Schicht des noch unreaktierten Explosivstoffes vom ursprünglichen spezifischen Volumen  $V_0$  ( $V_0 = 1/\rho_0$ ) entlang der Schock-Adiabaten des entsprechenden Explosivstoffes (oder Hugoniot-Adiabaten) zum Volumen  $V_1$  komprimiert (Abb. 47). Als Konsequenz der dynamischen Kompression steigt der Druck von  $p_0$  auf  $p_1$ , was wiederum zu einem Temperaturanstieg in der dünnen komprimierten Schicht des Explosivstoffes führt (Abb. 47), wodurch nun die Initiierung der chemischen Reaktion erfolgt. Am Ende der chemischen Reaktionen besitzen das spezifische Volumen und der Druck die Werte  $V_2$  und  $p_2$ . Dieser Zustand entspricht dem Punkt für die Detonationsprodukte auf der Schock-Adiabaten (Abb. 47). Es ist wichtig, an dieser Stelle nochmals zu betonen, dass bei einer Deflagration die Fortpflanzung der Reaktion durch thermische Prozesse erfolgt, während bei der wesentlich schneller ablaufenden Detonation ein Schockwellenmechanismus vorliegt.



**Abb. 47** Schematische Darstellung des Detonationsprozesses und der Detonationswellen-Struktur (a) sowie der Schock-Adiabate für einen Explosivstoff und die Detonationsprodukte (Detonation im stationären Zustand) (b)



**Abb. 48** Schematische Ausbreitung einer Schockwelle in einem zylindrisch geformten Explosivstoff.

Die günstigsten Verhältnisse für das Zustandekommen und lineare Fortschreiten einer Detonation liegen bei homogenen Explosivstoffen in verdämmten (Rohren) oder zylindrisch geformten Explosivstoffen vor, wobei der Durchmesser einen bestimmten, für jeden Explosivstoff charakteristischen, kritischen Wert allerdings nicht unterschreiten darf, da sonst die Wellenfront gestört („Verlust“ an Energie nach außen) und damit die Detonationsgeschwindigkeit reduziert wird. Während für viele sekundäre Explosivstoffe 2,5 cm ein „guter“ Rohrdurchmesser ist, reichen oft deutlich geringere Durchmesser von 5 mm für primäre Explosivstoffe. Abbildung 48 zeigt schematisch die Ausbreitung einer Schockwelle in einem zylindrisch geformten Explosivstoff. Da die Wellenfront nicht gerade sondern konvex ist, erkennen wir, dass die lineare Detonationsgeschwindigkeit im Zentrum des zylindrischen Explosivstoffes am größten ist und zur Oberfläche hin abnimmt. Bei großen Durchmessern spielt dieser Effekt kaum eine Rolle, allerdings können bei sehr kleinen Durchmessern die Oberflächeneffekte überwiegen, wobei dann die Wellenfront instabil wird. Diesen sogenannten kritischen Durchmesser muss man beispielsweise bei Messungen der Detonationsgeschwindigkeit beachten, indem man deutlich darüber bleibt.

Wie oben gesagt, gilt diese Diskussion für homogene Explosivstoffe, wie sie im militärischen Bereich eingesetzt werden, da hier überwiegend intramolekulare Reaktionen vorliegen. Solche Explosivstoffe werden auch als „ideale“ Explosivstoffe bezeichnet, und zwar dann, wenn sie mit dem steady state-Modell nach Chapman und Jouguet beschrieben werden können. Heterogenen Explosivstoffen (nicht-ideal), die z. T. im zivilen Bereich eingesetzt werden, liegen intermolekulare (Diffusions-kontrollierte) Mechanismen zugrunde (Luft-Bläschen, Hohlräume etc.), hier steigt die Detonationsgeschwindigkeit in der Regel immer mit dem Durchmesser.

Nach dem Detonationsmodell für den stationären Zustand liegen die Punkte  $(V_0, p_0)$ ,  $(V_1, p_1)$  und  $(V_2, p_2)$  auf einer Geraden (Abb. 19), die **Rayleigh-Gerade** genannt wird. Die Steigung dieser Rayleigh-Geraden wird hierbei durch die Detonationsgeschwindigkeit des Explosivstoffes bestimmt. Nach dem Postulat von Chapman und

Jouguet ist diese Rayleigh-Gerade auch eine Tangente zur Schock-Adiabate der Detonationsprodukte und zwar am Punkt der dem Ende der chemischen Reaktion entspricht ( $V_2, p_2$ ). Dieser Punkt wird daher auch als **Chapman-Jouguet-Punkt** (C-J-Punkt) bezeichnet.

Allgemein steigt bei homogenen Explosivstoffen die **Detonationsgeschwindigkeit** mit der Dichte der energetischen Formulierung. Dies bedeutet, dass das Erreichen maximaler Ladedichte essentiell für eine gute Performance ist. Verschiedene technische Verfahren können angewendet werden um möglichst hohe Dichten zu erzielen. Hierzu zählen das Pressen, das Schmelzgießen (melt cast) oder auch Extruder-Verfahren. Bei Reinsubstanzen ist die limitierende, theoretisch maximale Dichte (TMD) die des Einkristalls (aus Röntgenbeugungsdaten bei Raumtemperatur).

Kamlet und Jacobs haben einen empirischen Zusammenhang zwischen der Detonationsgeschwindigkeit und dem **Detonationsdruck** aufgestellt. Hierbei hängen die Detonationsgeschwindigkeit  $D$  linear und der Detonationsdruck  $p_{C-J}$  quadratisch von der Ladedichte  $\rho_0$  (in  $\text{g cm}^{-3}$ ) ab [17–19]:

$$p_{C-J}[\text{kbar}] = K \rho_0^2 \Phi$$

$$D[\text{mm } \mu\text{s}^{-1}] = A \Phi^2 (1 + B \rho_0)$$

Die Konstanten  $K$ ,  $A$  und  $B$  sind wie folgt definiert:

$$\begin{aligned} K &= 15.88 \\ A &= 1.01 \\ B &= 1.30 \end{aligned}$$

Die Größe  $\Phi$  ist hierbei

$$\Phi = N(M)^{0.5}(Q)^{0.5},$$

**Tab. 18** Druckabhängigkeit der Detonationsgeschwindigkeit  $D$  und des Detonationsdruckes  $p_{C-J}$  (experimentelle Daten) [20].

Explosivstoff	Dichte, $\rho / \text{g cm}^{-3}$	Det.-Geschw., $D / \text{m s}^{-1}$	Det.-Druck, $p_{C-J} / \text{kbar}$
TNT	1.64	6950	210
	1.53	6810	171
	1.00	5000	67
RDX	1.80	8750	347
	1.66	8240	293
	1.20	6770	152
	1.00	6100	107
PETN	1.76	8270	315
	1.60	7750	266
	1.50	7480	240
	1.26	6590	160

wobei  $N$  die freiwerdenden Mole Gas pro Gramm Explosivstoff,  
 $M$  die Masse an Gas in g pro Mol Gas und  
 $Q$  die Explosionswärme in cal pro g sind.

Tabelle 18 zeigt an ausgewählten Explosivstoffen, wie die Detonationsgeschwindigkeit und der Detonationsdruck von der Dichte abhängen.

Interessant ist es vielleicht, darauf hinzuweisen, dass für verschiedene Anwendungsspektren auch verschiedene Detonationsparameter von besonderem Interesse sind. Kommt es beispielsweise vordringlich auf die Blast-Wirkung (durch Überdruck) an, so ist der Detonationsdruck ( $p_{C-J}$ ) die wesentliche Kenngröße. Im Gegensatz dazu ist bei Hohlladungen (Kap. 7.1) eine maximale Detonationsgeschwindigkeit von Interesse.

Wird bei letalen Waffen der Kill-Mechanismus durch Überdruck- und Blast-Wirkung erzeugt, so können neue, leistungsfähigere Explosivstoffe mit höherem Detonationsdruck das gesamte Waffensystem kleiner machen. Andererseits ist bei einem auf Fragment-Bildung basierenden Kill-Mechanismus mit noch höher energetischen Materialien nur wenig zu erreichen. In letzterem Fall könnten chemisch reaktive Fragmente eine Antwort sein, da bei vielen Munitionen bis zu 75 % der Masse aus unreaktivem Stahl (Hülle, Patrone etc.) bestehen. Die Erforschung mechanisch hoch-stabiler aber reaktiver Fragmente (reactive fragments) könnte beispielsweise in die Richtung von Thermiten, Al-PTFE-Kompositen und Al-Zn-Zr-, Al-W- sowie Al-U-Legierungen gehen. Darüber hinaus könnten auch reaktive Strukturmaterialien (RSM = reactive structure materials) mit in die Diskussion einbezogen werden. Letztere würden schneller als die reaktiven Fragmente reagieren und sollten eine Blast-Wirkung erzeugen. In letzter Konsequenz könnten dann auch die Waffen (z. B. Torpedo, Rakete) mit der Munition (Gefechtskopf) in einer Einheit verschmolzen und am Ziel vollständig reaktiv umgesetzt werden.



# 4 Thermodynamik

## 4.1 Thermodynamische Grundlagen

Wie wir bereits weiter oben diskutiert haben, sind die wesentlichen Leistungskriterien für sekundäre Explosivstoffe

1. die Explosionswärme  $Q$  (in  $\text{kJ kg}^{-1}$ ),
2. die Detonationsgeschwindigkeit  $D$  ( $\text{m s}^{-1}$ ),
3. der Detonationsdruck  $p$  (in kbar),

und, etwas untergeordnet,

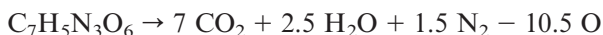
4. die Explosionstemperatur  $T(\text{K})$  und
5. das freigesetzte Gasvolumen  $V$  pro kg Explosivstoff (in  $\text{l kg}^{-1}$ ).

Zur Berechnung der Detonationsgeschwindigkeit und des Detonationsdruckes brauchen wir (s. Kap. 3) thermodynamische Größen wie z. B. die Detonationswärme, aus der sich wiederum die Detonationstemperatur ermitteln lässt.

Bevor wir uns aber um konkrete thermodynamische Berechnungen kümmern, ist es sinnvoll, sich vor Augen zu halten, dass für das gute Design eines sekundären Explosivstoffes eine ausgeglichene **Sauerstoffbilanz  $\Omega$**  wünschenswert ist. Allgemein versteht man unter der Sauerstoffbilanz (engl. oxygen balance) eines beliebigen Stoffgemisches die relative Sauerstoffmenge, welche überschüssig ist oder fehlt (bei negativem Vorzeichen), um ein ausgeglichenes Verhältnis zwischen Oxidationsmitteln und verbrennbaren Komponenten zu erreichen. Ein Stoffgemisch mit einer ausgeglichenen Sauerstoffbilanz ( $\Omega = 0$ ) kann durch Erhitzen in einem abgeschlossenen Behälter ohne äußere Sauerstoffzufuhr zu vollständig oxidierten Produkten umgesetzt, also vollständig verbrannt werden, ohne dass Oxidationsmittel oder Fuel übrig bleiben. Nach dieser Definition geht ein CHNO-Explosivstoff vollständig in  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{N}_2$  über. Für eine allgemeine Verbindung der Zusammensetzung  $\text{C}_a\text{H}_b\text{N}_c\text{O}_d$  ist die Sauerstoffbilanz  $\Omega$  (in %) wie folgt definiert:

$$\Omega = \Omega_{\text{CO}_2} = \frac{\left[ d - (2a) - \left( \frac{b}{2} \right) \right] \times 1600}{M} ; \quad \Omega_{\text{CO}} = \frac{\left[ d - a - \left( \frac{b}{2} \right) \right] \times 1600}{M}$$

Hierbei ist  $M$  die molare Masse des Explosivstoffes. Beispielsweise hat TNT eine molare Masse von  $M(\text{TNT}) = 227 \text{ g mol}^{-1}$  und eine Zusammensetzung der Formel  $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_6$ . Somit ergibt sich für TNT eine Sauerstoffbilanz von  $\Omega(\text{TNT}) = -74\%$ :



**Tab. 19** Sauerstoffbilanzen einiger sekundärer Explosivstoffe.

Sekundärer Explosivstoff	Formel	Sauerstoffbilanz, $\Omega$ / %
Ammoniumnitrat, AN	$\text{NH}_4\text{NO}_3$	+20.0
Nitroglycerin, NG	$\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_9$	+ 3.5
Nitropenta, PETN	$\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_{12}$	-10.1
RDX	$\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_6$	-21.6
HMX	$\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_8\text{O}_8$	-21.6
Nitroguanidin, NQ	$\text{CH}_4\text{N}_4\text{O}_2$	-30.7
Pikrinsäure, PA	$\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$	-45.4
Hexanitrostilben, HNS	$\text{C}_{14}\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_{12}$	-67.6
Trinitrotoluol, TNT	$\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_6$	-74.0

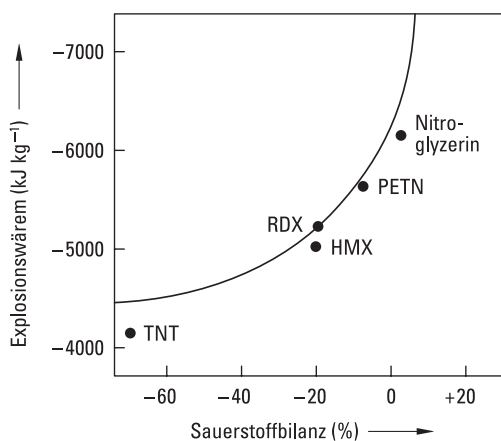
**Abb. 49** Einfluss der Sauerstoffbilanz  $\Omega$  auf die Explosionswärme  $Q$ .

Tabelle 19 zeigt eine Zusammenstellung der Sauerstoffbilanzen wichtiger sekundärer Explosivstoffe.

Abbildung 49 zeigt den Einfluss der Sauerstoffbilanz auf konventionelle CHNO-Explosivstoffe. Normalerweise (dies gilt aber nicht unbedingt bei sehr Stickstoffreichen Verbindungen) führt eine ausgeglichene Sauerstoffbilanz auch zu besseren (mehr negativ) Explosionswärmen und damit zu einer besseren Leistung des Explosivstoffes.

Allein die Sauerstoffbilanz eines Explosivstoffes hilft aber noch nicht weiter, wenn man die Thermodynamik der Reaktion abschätzen möchte. Hierzu ist es (speziell bei Sauerstoff-unterbilanzierten Verbindungen) notwendig, abzuschätzen, wie viel Sauerstoff in die Bildung von  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  geht. Darüber hinaus erfolgen alle Explosionen bei hohen Temperaturen (ca. 3000 K), so dass gemäß dem Boudouard-Gleichgewicht selbst bei einer Sauerstoffbilanz von  $\Omega = 0$  nicht nur  $\text{CO}_2$  sondern auch  $\text{CO}$  gebildet wird. Ein grobes, aber dafür sehr einfaches Schema zur Abschätzung der Detonationsprodukte liefern die sogenannten modifi-

zierten **Springall-Roberts-Regeln**. Diese sind im Folgenden angegeben und müssen nacheinander von 1. bis 6. angewendet werden:

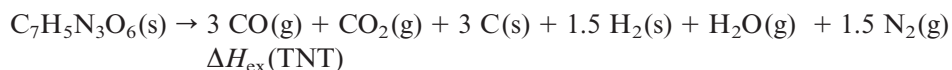
1. C-Atome werden zu CO überführt,
2. falls noch O-Atome übrig bleiben, oxidieren diese den Wasserstoff zu H<sub>2</sub>O,
3. falls immer noch O-Atome übrig bleiben, oxidieren diese das bereits gebildete CO zu CO<sub>2</sub>,
4. der gesamte Stickstoff wird in N<sub>2</sub> überführt,
5. ein Drittel des gebildeten CO wird zu C und CO<sub>2</sub> überführt,
6. ein Sechstel des ursprünglich gebildeten CO wird zu CO<sub>2</sub> und Wasser überführt.

Als Beispiel wollen wir die Springall-Roberts-Regeln in Tabelle 20 auf die Ermittlung der Detonationsprodukte von TNT anwenden.

**Tab. 20** Ermittlung der Detonationsprodukte von TNT (C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub>) gemäß den Springall-Roberts-Regeln.

C-Atome werden zu CO überführt	6 C → 6 CO
falls noch O-Atome übrig bleiben, oxidieren diese den Wasserstoff zu H <sub>2</sub> O	aller Sauerstoff ist bereits aufgebraucht
falls immer noch O-Atome übrig bleiben, oxidieren diese das bereits gebildete CO zu CO <sub>2</sub>	aller Sauerstoff ist bereits aufgebraucht
der gesamte Stickstoff wird in N <sub>2</sub> überführt	3 N → 1.5 N <sub>2</sub>
ein Drittel des gebildeten CO wird zu C und CO <sub>2</sub> überführt	2 CO → C + CO <sub>2</sub>
ein Sechstel des ursprünglich gebildeten CO wird zu CO <sub>2</sub> und Wasser überführt	CO + H <sub>2</sub> → C + H <sub>2</sub> O
Gesamtreaktion	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6</sub> → 3 CO + CO <sub>2</sub> + 3 C + 1.5 H <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O + 1.5 N <sub>2</sub>

Somit würde die Explosionsenthalpie ( $\Delta H_{\text{ex}}$ ) für TNT der Reaktionsenthalpie der folgenden Reaktion entsprechen:



Die **Verbrennungsenthalpie** von TNT hingegen ( $\Delta H_{\text{comb}}$ ) würde der Enthalpieänderung der folgenden Reaktion entsprechen und negativer sein (mehr exotherm) als die Explosion:



Bei der Definition der Verbrennungsenthalpie ( $\Delta H_{\text{comb}}$ ) ist immer noch darauf zu achten, ob die Werte für H<sub>2</sub>O(g) oder H<sub>2</sub>O(l) angegeben sind.



Da die Standardbildungsenthalpien für alle denkbaren Detonationsprodukte genau bekannt sind (s. z. B. <http://webbook.nist.gov/chemistry/>), kann man die Detonationsenthalpie leicht berechnen, sofern nur die Verbrennungsenthalpie genau aus experimentellen Daten bekannt ist, was leider nicht immer der Fall ist.

Gemäß dem 1. Hauptsatz der Thermodynamik ist die von einem geschlossenen System mit seiner Umwelt ausgetauschte Summe von Arbeit ( $W$ ) und Wärme ( $Q$ ) gleich der Änderung der inneren Energie ( $U$ ) des Systems:

$$\Delta U = W + Q$$

Da die Arbeit  $W$  definiert ist als:

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p \, dV = -p \Delta V$$

gilt für  $V = \text{const.}$   $\Delta U = Q_v$

und für  $p = \text{const.}$   $\Delta U = Q_p - p \Delta V$

Für Treibladungspulver, die bei konstantem Druck in einem Rohrlauf verbrennen und für sekundäre Explosivstoffe gilt in guter Näherung  $V = \text{const.}$  und damit  $\Delta U = Q_v$ , während für Raketentreibstoffe (freie Expansion der Gase in die Atmosphäre)  $p = \text{const.}$  und damit  $\Delta U = Q_p - p \Delta V$  eine gute Näherung ist.

Da die Zustandsgröße  $H$  (Enthalpie) als  $H = U + pV$  definiert ist, können wir allgemein schreiben:

$$\Delta H = \Delta U + p \Delta V + V \Delta p$$

Somit gilt für  $p = \text{const.}$ :  $\Delta H = Q_p$

Dies bedeutet, dass wir allgemein formulieren können:

$$Q_v = \Sigma \Delta_f U^\circ_{\text{(Detonationsprodukte)}} - \Sigma \Delta_f U^\circ_{\text{f(Explosivstoff)}}$$

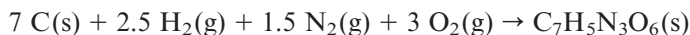
und

$$Q_p = \Sigma \Delta_f H^\circ_{\text{(Detonationsprodukte)}} - \Sigma \Delta_f H^\circ_{\text{f(Explosivstoff)}}$$

Die molaren Bildungsenergien  $U$  und Enthalpien  $H$  für einen beliebigen Explosivstoff der Zusammensetzung  $\text{C}_a\text{H}_b\text{N}_c\text{O}_d$  sind wie folgt verknüpft:

$$H = U + \Delta n R T$$

wobei  $n$  die Molzahländerung der *gasförmigen* Stoffe und  $R$  die allgemeine Gaskonstante ist. Betrachten wir beispielsweise die „Bildungsgleichung“ für TNT, so ist die Molzahländerung negativ und  $\Delta n$  beträgt  $-7$ :



In der Praxis kann man allerdings oft in guter Näherung  $H$  und  $U$  gleich setzen.

Das bei einer Explosion freigesetzte Gasvolumen ( $V_0$ , normalerweise angegeben für STP = Standard-Temperatur und Druck, 273 K und 1 bar) liefert ebenfalls eine Aussage über das Arbeitsvermögen eines Sprengstoffes. Es kann leicht aus der gemäß den Regeln von Springall-Roberts aus der Reaktionsgleichung berechnet werden und wird meist in  $\text{l kg}^{-1}$  (Liter pro Kilogramm Explosivstoff) angegeben. Tabelle 21 zeigt eine Zusammenstellung typischer Werte für die bei einer Explosion freigesetzten Gasvolumina (unter STP).

**Tab. 21** Berechnete, bei einer Explosion freigesetzten Gasvolumina (unter STP).

Explosivstoff	$V_0 / \text{l kg}^{-1}$
NG	740
PETN	780
RDX	908
HMX	908
NQ	1077
PA	831
HNS	747
TNT	740

Als **Explosive-Power** hat man das Produkt aus dem freigesetzten Gasvolumen  $V_0$  (STP) und der Explosionswärme  $Q$  definiert. Hierbei werden traditionsgemäß  $Q$  in  $\text{kJ kg}^{-1}$ , und  $V_0$  in  $\text{l kg}^{-1}$  angegeben (Tab. 21). Die auf einen typischen sekundären Explosivstoff (PA, historisch) normierte Explosive-Power bezeichnet man als den Power-Index (Tab. 22).

$$\text{Explosive-Power} = Q(\text{kJ kg}^{-1}) \times V(\text{l kg}^{-1}) \times 10^{-4}$$

$$\text{Power-Index} = \frac{Q \times V}{Q_{\text{PA}} \times V_{\text{PA}}} \times 100$$

**Tab. 22** Explosive-Power und Power-Index.

Explosivstoff	$-Q / \text{kJ kg}^{-1}$	$V_0 / \text{l kg}^{-1}$	Explosive-Power	Power-Index
$\text{Pb(N}_3)_2$	1610	218	35	13
NG	6195	740	458	170
PETN	5794	780	452	167
RDX	5036	908	457	169
HMX	5010	908	455	169
NQ	2471	1077	266	99
<b>PA</b>	<b>3249</b>	<b>831</b>	<b>270</b>	<b>100</b>
HNS	3942	747	294	109
TNT	4247	740	314	116

Die Detonations- oder Explosionstemperatur  $T_{\text{ex}}$  ist die Temperatur, welche die Reaktionsprodukte annehmen würden, wenn die Detonation isochorisch, also im unzerstörbaren und wärmeundurchlässigen Einschluss abliefe (adiabatische Bedingungen). Die Detonationstemperatur kann unter der Annahme berechnet werden, dass der Wärmeinhalt der Detonationsprodukte gleich sein muss zur berechneten Detonationswärme ( $Q$ ). Wir können annehmen, dass die Detonationsprodukte von der anfänglichen Temperatur  $T_i$  (normalerweise 298 K) durch die Wärme der Detonation auf die Temperatur  $T_{\text{ex}}$  gebracht werden, d. h.,  $T_{\text{ex}}$  hängt von  $Q$  ab. Der Zusammenhang zwischen  $Q$  und  $T$  ist in der folgenden Gleichung gegeben, wobei  $C_V$  die molaren Wärmekapazitäten der Detonationsprodukte sind:

$$Q = \sum \int_{T_i}^{T_{\text{ex}}} C_{Vi} dT$$

Demnach kann die Detonationstemperatur  $T_{\text{ex}}$  wie folgt abgeschätzt werden:

$$T_{\text{ex}} = \frac{Q}{\sum C_V} + T_i$$

**Tab. 23** Mittlere Wärmekapazitäten  $C_V$  (in  $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ ).

$T_{\text{ex}} / \text{K}$	$\text{CO}_2$	$\text{CO}$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2$	$\text{N}_2$
2000	45.371	25.037	34.459	22.782	24.698
2100	45.744	25.204	34.945	22.966	24.866
2200	46.087	25.359	35.413	23.146	25.025
2300	46.409	25.506	35.865	23.322	25.175
2400	46.710	25.640	36.292	23.493	25.317
2500	46.991	25.769	36.706	23.665	25.451
2600	47.258	25.895	37.104	23.832	25.581
2700	47.509	26.012	37.485	23.995	25.703
2800	47.744	26.121	37.849	24.154	25.820
2900	47.965	26.221	38.200	24.309	25.928
3000	48.175	26.317	38.535	24.260	26.029
3100	48.375	26.409	38.861	24.606	26.129
3200	48.568	26.502	39.171	24.748	26.225
3300	48.748	26.589	39.472	24.886	26.317
3400	48.924	26.669	39.761	25.025	26.401
3500	49.091	26.744	40.037	25.158	26.481
3600	49.250	26.819	40.305	25.248	26.560
3700	49.401	26.891	40.560	25.405	26.635
3800	49.546	26.962	40.974	25.527	26.707
3900	49.690	27.029	41.045	25.644	26.778
4000	49.823	27.091	41.271	25.757	26.845
4500	50.430	27.372	42.300	26.296	27.154
5000	50.949	27.623	43.137	26.769	27.397

Nimmt man nun einen zu niedrigen und einen zu hohen Wert für die Detonationstemperatur an und berechnet mit den in Tabelle 23 gegebenen Werten  $Q$ , so kann man iterativ die „richtige“ Detonationstemperatur  $T_{\text{ex}}$  abschätzen.

## 4.2 Rechenmethoden

### 4.2.1 Thermodynamik

Die thermodynamischen Daten, wie auch die Detonationsparameter können heute recht zuverlässig auf der Basis von quantenchemischen Computerberechnungen ermittelt werden. Dies ist einerseits wichtig, um experimentelle Ergebnisse überprüfen zu können, andererseits noch wichtiger, beispielsweise bei der Syntheseplanung, um die Eigenschaften potentieller neuer energetischer Materialien auch ohne jegliche experimentelle Parameter vorhersagen zu können. Darüber hinaus eignen sich solche Rechenverfahren zur Abschätzung der Detonationsparameter neu synthetisierter Verbindungen, die noch nicht im für experimentelle Methoden notwendigen 50- bis 100g-Maßstab zur Verfügung stehen (z. B. Detonationsgeschwindigkeit).

Um die Detonationsparameter einer beliebigen neutralen oder ionischen Verbindung berechnen zu können, ist es ratsam, die Enthalpien ( $H$ ) und freien Energien ( $G$ ) quantenchemisch mit einer sehr genauen Methode (z. B. G2MP2, G3 oder CBS-4M) zu berechnen. Hierzu eignet sich beispielsweise das Programm Gaussian (G03W). Im Folgenden wollen wir uns hier auf die von Petersson und Mitarbeitern entwickelte CBS-4M Methode konzentrieren. Bei der CBS-Methode (complete basis set) nutzt man das asymptotische Konvergenzverhalten natürlicher Orbitale, um den Energiegrenzwert für einen unendlich großen Basissatz zu extrapolieren. Hierbei beginnt die CBS-Methode mit einer HF/3–21G(d)-Rechnung zur Optimierung der Struktur und Berechnung der Nullpunktsschwingungsenergie. Dann wird mit einem größeren Basissatz die sogenannte Ausgangsenergie berechnet. Eine MP2/6–31+G-Rechnung mit einer CBS-Extrapolation liefert die störungstheoretisch korrigierte Energie unter Berücksichtigung der Elektronenkorrelation. Eine MP4(SDQ)/6–31+(d,p)-Rechnung wird benutzt, um Korrelationsbeiträge höherer Ordnungen abzuschätzen. Die heute meist verwendete Version CBS-4M ist eine Re-Parameterisierung der ursprünglichen CBS-4-Version, die noch zusätzliche empirische Korrekturterme beinhaltet (das „M“ steht hier für „minimal population localization“).

Die Enthalpien der Gasphasenspezies  $M$  können jetzt mit Hilfe der Methode der Atomisierungsenergien berechnet werden [21–23]:

$$\Delta_f H^\circ(g, m) = H_{(\text{Molekül})}^\circ - \sum H_{(\text{Atome})}^\circ + \sum \Delta_f H_{(\text{Atome})}^\circ$$

Betrachten wir zur weiteren Diskussion zwei Beispiele: das kovalent gebaute Nitroglycerin (NG) und das ionisch aufgebaute Ammoniumdinitramid (ADN). Die ge-

**Tab. 24** CBS-4M-Werte für NG, die Ionen  $\text{NH}_4^+$  und  $\text{N}(\text{NO}_2)_2^-$  und die relevanten Atome H, C, N und O.

	$-H^{298}/\text{a. u.}$	$-G^{298}/\text{a. u.}$
NG,	957.089607	957.149231
$\text{NH}_4^+$	56.796608	56.817694
$\text{N}(\text{NO}_2)_2^-$	464.499549	464.536783
H	0.500991	0.514005
C	37.786156	37.803062
N	54.522462	54.539858
O	74.991202	75.008515

mäß der CBS-4M-Methode berechneten Enthalpien ( $H$ ) und freien Energien ( $G$ ) für NG, die Ionen  $\text{NH}_4^+$  und  $\text{N}(\text{NO}_2)_2^-$  und die relevanten Atome H, C, N und O sind in Tabelle 24 zusammengestellt.

Somit haben wir in Tabelle 24 bereits die  $H_{(\text{Molekül})}^\circ$ - und  $H_{(\text{Atom})}^\circ$ -Werte (angegeben in a. u. = atomic units; 1 a. u. = 1 H = 627.089 kcal mol $^{-1}$ ). Die Werte für  $\Delta_f H_{(\text{Atom})}^\circ$  sind leicht aus der Literatur zugänglich und in Tabelle 25 zusammengestellt.

**Tab. 25** Literatur-Werte für  $\Delta_f H_{(\text{Atom})}^\circ$ .

	Ref. [21]	NIST [24]
H	52.6	52.1
C	170.2	171.3
N	113.5	113.0
O	60.0	59.6

Gemäß obiger Gleichung können wir jetzt leicht die Standardbildungsenthalpien  $\Delta_f H^\circ(g)$  für die Gasphasenspezies NG,  $\text{NH}_4^+$  und  $\text{N}(\text{NO}_2)_2^-$  berechnen (Tab. 26).

**Tab. 26** Berechnete Standardbildungsenthalpien  $\Delta_f H^\circ(g)$  für die Gasphase.

Gasphasenspezies	Formel	$\Delta_f H^\circ(g)/\text{kcal mol}^{-1}$	$\Delta_f H^\circ(g)/\text{kJ mol}^{-1}$
NG	$\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_9$	– 67.2	–281.1
Ammonium-Ion	$\text{NH}_4^+$	+151.9	+635.5
Dinitramid-Ion	$\text{N}(\text{NO}_2)_2^-$	– 29.6	–123.8

Um die Standardbildungsenthalpien  $\Delta_f H^\circ(g)$  für die Gasphase in die Werte für die kondensierten Spezies umrechnen zu können, benötigen wir für kovalent gebaute Moleküle (NG) noch die Sublimationsenthalpien  $\Delta H_{\text{sub}}$ , (im Falle von Feststoffen) bzw. die Verdampfungsenthalpien  $\Delta H_{\text{vap}}$ , (im Falle von Flüssigkeiten). Beide Werte können auf der Basis der Trouton'schen-Regel abgeschätzt werden, wobei  $T_m$  die

Schmelztemperatur des Feststoffes und  $T_b$  die Siedetemperatur der Flüssigkeit sind [25]:

$$\begin{aligned}\Delta H_{\text{sub.}} [\text{J mol}^{-1}] &= 188 T_m [\text{K}] \\ \Delta H_{\text{vap.}} [\text{J mol}^{-1}] &= 90 T_b [\text{K}]\end{aligned}$$

NG ist eine Flüssigkeit und besitzt einen extrapolierten Siedepunkt von  $302^\circ\text{C}$  ( $= 575 \text{ K}$ ). Damit errechnet sich die Verdampfungsenthalpie zu  $\Delta H_{\text{vap.}}(\text{NG}) = 51.8 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $12.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ ).

Im Falle von ionisch aufgebauten Salzen des Typs AB, AB<sub>2</sub> oder A<sub>2</sub>B können die Gitterenergie ( $\Delta U_L$ ) und Gitterenthalpie ( $\Delta H_L$ ) mit Hilfe der von Jenkins vorgeschlagenen Methode berechnet werden [26–29], wenn nur die Molvolumina der Ionen bekannt sind. Letztere können am einfachsten aus Einkristall-Röntgenbeugungsdaten ermittelt werden:

$$\Delta U_L = |z_+| |z_-| v \left[ \frac{a}{\sqrt[3]{V_M}} + \beta \right]$$

wobei  $|z_+|$  und  $|z_-|$  die dimensionslosen Ladungszahlen von Kation und Anion und  $v$  die Zahl der Ionen pro „Molekül“ (2 für ADN, 3 für Ba(DN)<sub>2</sub>) sind.  $V_M$  ist das Volumen in nm<sup>3</sup> einer Formeleinheit (z. B.  $V_M(\text{ADN}) = V_M(\text{NH}_4^+) + V_M(\text{DN}^-)$ ;  $V_M(\text{Ba}(\text{DN})_2) = V_M(\text{Ba}^{2+}) + 2 V_M(\text{DN}^-)$ ). Die Konstanten  $a$  und  $\beta$  hängen von der Zusammensetzung des Salzes ab, und sind in Tabelle 27 zusammengestellt.

**Tab. 27** Konstanten  $a$  und  $\beta$  zur Berechnung der Gitterenergien nach Jenkins.

Salz-Typ	$a / \text{kJ mol}^{-1}$	$\beta / \text{kJ mol}^{-1}$
AB	117.3	51.9
AB <sub>2</sub>	133.5	60.9
A <sub>2</sub> B	165.3	−29.8

Die Gitterenergien  $\Delta U_L$  können leicht in die korrespondierenden Gitterenthalpien  $\Delta H_L$  umgerechnet werden:

$$\Delta H_L(\text{A}_p\text{B}_q) = \Delta U_L + \left[ p \left( \frac{n_A}{2} - 2 \right) + q \left( \frac{n_B}{2} - 2 \right) \right] R T$$

$n_A, n_B$ : = 3 für monoatomare Ionen  
               5 für lineare, polyatomare Ionen  
               6 für nicht-lineare, polyatomare Ionen.

Aus Röntgenbeugungsdaten ist bekannt, dass das Molvolumen von ADN  $110 \text{ \AA}^3$  bzw.  $0.110 \text{ nm}^3$  beträgt [30]. Wäre dieser Wert nicht bekannt gewesen, hätte man

das Molvolumen von ADN auch aus den literaturbekannten Volumina von  $V_M(\text{NH}_4^+) = 0.021 \text{ nm}^3$  und  $V_M(\text{DN}^-) = 0.089 \text{ nm}^3$  zu  $V_M(\text{ADN}) = 0.110 \text{ nm}^3$  abschätzen können. Somit ergeben sich für ADN die folgenden Werte:

$$\Delta U_L(\text{ADN}) = 593.4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_L(\text{ADN}) = 598.4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Da jetzt die Verdampfungsenthalpie von NG und die Gitterenthalpie von ADN bekannt sind, können wir die Gasphasenenthalpie-Werte leicht in die Standardbildungsenthalpien für die jeweilige kondensierte Phase umrechnen:

$$\Delta_f H^\circ(\text{NG}) = -332.9 \text{ kJ mol}^{-1} = -80 \text{ kcal mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{ADN}) = -86.7 \text{ kJ mol}^{-1} = -21 \text{ kcal mol}^{-1}$$

Ein Vergleich mit experimentellen Werten aus der Literatur zeigt, dass unsere hier durchgeführte Rechnung sehr gute Ergebnisse liefert, ohne auf experimentelle Daten (mit Ausnahme der Dichte bzw. des Molvolumens) angewiesen zu sein:

$$\Delta_f H^\circ(\text{NG}) = -88 \text{ kcal mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{ADN}) = -36 \text{ kcal mol}^{-1}$$

Wie bereits in Kapitel 4.1. gezeigt, sind die molaren Bildungsenergien  $U$  und Enthalpien  $H$  für einen beliebigen Explosivstoff der Zusammensetzung  $\text{C}_a\text{H}_b\text{N}_c\text{O}_d$  wie folgt verknüpft:

$$H = U + \Delta n R T$$

wobei  $n$  die Molzahländerung der *gasförmigen* Stoffe und  $R$  die allgemeine Gaskonstante sind. Somit ergeben sich für NG ( $\Delta n = -8.5$ ) und ADN ( $\Delta n = -6$ ) die folgenden Werte:

$$\Delta_f U^\circ(\text{NG}) = -311.8 \text{ kJ mol}^{-1} = -1373.0 \text{ kJ kg}^{-1}$$

$$\Delta_f U^\circ(\text{ADN}) = -71.8 \text{ kJ mol}^{-1} = -579.0 \text{ kJ kg}^{-1}$$

#### 4.2.2 Detonationsparameter

Zur Berechnung der Detonationsparameter stehen jetzt verschiedene Computer-Codes zur Verfügung (z. B. TIGER, CHEETAH, EXPLO5 etc.). Wir wollen uns an dieser Stelle wiederum auf die Anwendung eines Codes, in diesem Fall des Programms EXPLO5 (5.03, 2008) konzentrieren. Dieses Programm basiert auf dem chemischen Gleichgewicht im stationären Zustand der Detonation (s. Kap. 3). Es werden die Becker-Kistiakowsky-Wilson-Zustandsgleichungen (BKW EOS) für

gasförmige Detonationsprodukte und die Cowan-Fickett-Zustandsgleichung für festen Kohlenstoff benützt [31–34]. Die Berechnung der Gleichgewichtszusammensetzung der Detonationsprodukte erfolgt auf der Basis der modifizierten Minimierungstechnik für die freie Energie nach White, Johnson und Dantzig. Die Detonationsparameter werden für den jeweiligen C-J-Punkt (s. Kap. 3) berechnet.

Die ideale Gasgleichung der Form

$$pV = nRT$$

mit der idealen Gaskonstante  $R$  erlaubt es, für eine bekannte Temperatur  $T$  den Druck  $p$  und das Volumen  $V$  einer bekannten Stoffmenge  $n$  eines idealen Gases zu bestimmen. Für die Berechnung des Detonationsdruckes genügt diese Gleichung allerdings nicht, da stark vom idealen Gasverhalten abgewichen wird. Die Becker-Kistiakowsky-Wilson-Zustandsgleichung (BKW-EOS)

$$\frac{pV}{RT} = 1 + x e^{\beta x} \quad x = \frac{k}{VT^a}$$

mit der Co-Volumenkonstanten  $k$  berücksichtigt das Eigenvolumen der Moleküle der gasförmigen Komponenten, die Parameter  $a$  und  $\beta$  wurden durch Vergleich mit Messwerten ermittelt. Für extrem geringe Temperaturen würde jedoch der Druck unendlich groß werden. Cowan und Fickett erweiterten die Becker-Kistiakowsky-Wilson-Zustandsgleichung zu:

$$\frac{pV}{RT} = 1 + x e^{\beta x} \quad x = \frac{\kappa \sum X_i k_i}{V(T + \theta)^a}$$

wodurch auch  $(\delta p / \delta T)_V$  positiv bleibt. Die Co-Volumenkonstante wurde durch die gewichtete Summe der Produkte aus den Molenbrüchen  $X_i$  und den geometrischen Co-Volumina  $k_i$  der gasförmigen Komponenten  $i$  ersetzt. Der Becker-Kistiakowsky-Wilson-Neumann-Parametersatz  $a$ ,  $\beta$ ,  $\kappa$  und  $\theta$  wurde durch Angleichen der Rechenergebnisse an Messwerte erhalten.

Für Feststoffe kann diese Gleichung allerdings nicht verwendet werden. Cowan und Fickett schlugen hierfür eine Gleichung der folgenden Form mit den Faktoren  $p_1(V)$ ,  $a(V)$  und  $b(V)$  als polynome Funktionen der Materialverdichtung  $\eta$  relativ zur Kristalldichte des Feststoffes im Standardzustand vor, welche sich als Cowan-Fickett-Zustandsgleichung für Feststoffe bewährt hat:

$$p = p_1(V) + a(V)T + b(V)T^2$$

$$\eta = \frac{V^\circ(T^\circ)}{V} = \frac{\rho}{\rho^\circ}$$



Das  $p(V)$ -Diagramm stellt einen Parabelast dar, welcher auch als Hugoniot-Kurve bezeichnet wird (s. Abb. 19) und repräsentiert alle erlaubten Zustände, die durch eine Schockwelle eingenommen werden können. Es können für den nicht reagierten Explosivstoff wie auch für die Reaktionsprodukte Schock-Adiabaten berechnet werden (s. Abb. 19). Der C-J-Punkt, an dem die C-J-Bedingung erfüllt ist, ist hierbei der Berührungspunkt der Schock-Adiabate der Reaktionsprodukte mit der Raleigh-Geraden (Tangente), welche durch die folgende Gleichung beschrieben wird:

$$p - p_0 = \rho_0^2 U^2 (V_0 - V)$$

Hierbei sind  $\rho_0$  die Materialdichte des unreaktierten Explosivstoffes,  $U$  die Stossgeschwindigkeit und  $V$  und  $V_0$  die spezifischen Volumina. Die Raleigh-Gerade ist im  $p(V)$ -Diagramm die Verbindungsgerade der Anfangs- und Endzustände des durch den Stoß verdichteten Materials, ihre Steigung beträgt  $D^2/V^2$ .

Am Berührungspunkt von Raleigh-Geraden und der Schock-Adiabate der Reaktionsprodukte sind die Steigungen beider Funktionen gleich, es gilt die folgende Beziehung, wobei  $u$  die Geschwindigkeit der Produkte ist:

$$\frac{\partial p}{\partial V} = \frac{D^2}{V^2} = \frac{U^2}{V^2}$$

Das EXPLO5-Programm erlaubt unter der Annahme des stationären Detonationsmodells die Berechnung von Detonationsparametern und auch der chemischen Zusammensetzung des Systems am C-J-Punkt. Für die Rechnungen wird für Gase die BKW-Zustandsgleichung verwendet, wobei  $X_i$  der Molenbruch der  $i$ -ten gasförmigen Komponente und  $k_i$  das molare Co-Volumen des  $i$ -ten gasförmigen Detonationsproduktes ist:

$$\frac{pV}{RT} = 1 + x e^{\beta x} \quad x = \frac{\kappa \sum X_i k_i}{V(T + \theta)^a}$$

$$a = 0.5, \quad \beta = 0.176, \quad \kappa = 14.71, \quad \theta = 6620.$$

Für festen Kohlenstoff wird unter der Annahme des Vorliegens der Graphitmodifikation die Cowan-Fickett-Zustandsgleichung in der folgenden Form verwendet:

$$p = p_1(V) + a(V)T' + b(V)T'^2$$

mit:

$$T' = T/11605.6 \text{ K},$$

$$p_1(V) = -2.467 + 6.769 \eta - 6.956 \eta^2 + 3.040 \eta^3 - 0.3869 \eta^4,$$

$$a(V) = -0.2267 + 0.2712 \eta,$$

$$b(V) = 0.08316 - 0.07804 \eta^{-1} + 0.03068 \eta^{-2},$$

$$\text{Materialverdichtung } \eta: \quad \eta = \frac{V^\circ(T^\circ)}{V} = \frac{\rho}{\rho^\circ}.$$

Die Minimierung der freien Energie nach White-Johnson-Dantzig erlaubt die Bestimmung der Zusammensetzung der Detonationsprodukte im Gleichgewichtszustand. Die thermodynamischen Funktionen der Komponenten des Systems (Enthalpie, Entropie, freie Enthalpie, freie Energie) werden mittels den Zustandsgleichungen abgeleitet und im Fall der Reaktionsprodukte in ihren Standardzuständen aus ihrer Enthalpie, welche als Polynom vierter Ordnung temperaturabhängig ist, berechnet:

$$(H_T^\circ - H_0^\circ) = c_0 + c_1 T + c_2 T^2 + c_3 T^3 + c_4 T^4.$$

Das EXPLO5-Programm berechnet die Hugoniot-Kurve und die Zustandsparameter an der Stoßfront für die Reaktionsprodukte zwischen den spezifischen Volumina  $V_0$  (im Augenblick der Explosion) und  $V_1$  für verschiedene  $V_i$ , welche beginnend mit  $V_0$  in zufällig gewählten Abständen kleiner werden. Das Minimum in der ersten Ableitung der durch die Hugoniot-Kurve wiedergegebenen  $p(V)$ -Funktion zeigt als Minimum der Detonationsgeschwindigkeit den C-J-Punkt an.

Die hydrodynamische Detonationstheorie erlaubt es, die Detonationsparameter aufgrund der Massen-, Impuls- und Energieerhaltung miteinander in Verbindung zu setzen und diese abhängig von  $p$  und  $V$  zu berechnen:

$$\frac{D}{V_0} = \frac{D - U}{V}$$

$$\frac{D^2}{V_0} + p_0 = \frac{(D - U)^2}{V} + p$$

$$U_0 + D^2 + p_0 V_0 = U + 1/2(D - U)^2 + pV$$

Hieraus ergeben sich für die Detonations- und die Stoßgeschwindigkeit folgende Zusammenhänge:

$$D = V_0 \sqrt{\frac{p - p_0}{V_0 - V}}$$

(Eine Auftragung von  $D$  über  $V$  liefert eine Kurve, deren Minimum durch die Punkte  $D_{C-J}$  und  $V_{C-J}$  bestimmt ist.)

$$U = (V_0 - V) \sqrt{\frac{p - p_0}{V_0 - V}}$$

Die mit dem EXPLO5-Programm berechneten Detonationsparameter für NG, TNT und RDX sind in Tabelle 28 zusammengestellt, zusammen mit experimentellen Daten zum Vergleich.

**Tab. 28** Berechnete und experimentell ermittelte Detonationsparameter.

Explosivstoff	Dichte	Methode	$D / \text{m s}^{-1}$	$p_{C-J} / \text{kbar}$	$T_{\text{ex}} / \text{K}$	$Q_{C-J} / \text{kJ kg}^{-1}$
NG	1.60	experimentell	7700	253	4260	
	1.60	EXPLO5	7819	242	4727	−6229
TNT	1.64	experimentell	6950	210		
		EXPLO5	7150	202	3744	−5087
RDX	1.80	experimentell	8750	347		
		EXPLO5	8920	345	4354	6033
HNS	1.65	experimentell	7030	215		
		EXPLO5	7230	212	4079	−5239
PETN	1.76	experimentell	8270	315		
		EXPLO5	8660	311	4349	5889

### 4.2.3 Verbrennungsparameter

Mit Hilfe der unter 4.2.1 berechneten thermodynamischen Daten kann man nicht nur die Detonationsparameter (4.2.2), sondern auch die wesentlichen Kenngrößen für Raketenantriebe berechnen. Auch hierzu stehen verschiedene Programme zur Verfügung, von denen wir uns wieder auf den EXPLO5-Code beziehen wollen.

Die Verbrennung eines energetischen Materials ist ein irreversibler Prozess, in dem es in hauptsächlich gasförmige und zu geringeren Teilen feste Verbrennungsprodukte übergeht. Man kann zwischen zwei Grenzfällen der Verbrennung unterscheiden:

1. isobar
2. isochor.

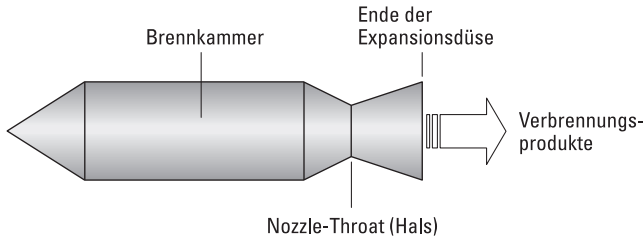
Bei der **isobaren Verbrennung** wird angenommen, dass die Verbrennung ohne Verlust von Wärme an die Umgebung (adiabatisch) und bei konstantem Druck (isobar) erfolgt, wobei sich die Verbrennungsprodukte im chemischen Gleichgewicht befinden.

Bei der **isochoren Verbrennung** wird wieder davon ausgegangen, dass die Verbrennung ohne Verlust von Wärme an die Umgebung (adiabatisch) aber jetzt bei konstantem Volumen (isochor) erfolgt und sich die Verbrennungsprodukte im chemischen Gleichgewicht befinden.

Für **Raketentreibstoffe** haben wir in Kap. 4.1 bereits gesehen, dass unter der Annahme freier Expansion der Gase in die Atmosphäre bzw. in den Weltraum  $p = \text{const.}$  (und damit  $\Delta U = Q_p - p \Delta V$ ) eine gute Näherung ist und damit der Prozess am besten **isobar** beschrieben werden sollte. Bei der theoretischen Berechnung der Leistung von Raketentreibstoffen werden daher folgende Annahmen gemacht:

1. der Druck in der Brennkammer und am Nozzle Throat (Hals) ist konstant,
2. die Sätze der Erhaltung der Energie und des Gesamtmomentes gelten,

3. die Geschwindigkeit der Verbrennungsprodukte in der Brennkammer ist Null,
4. die Temperatur und Geschwindigkeit der gasförmigen und kondensierten Verbrennungsprodukte sind gleich,
5. die Ausdehnung in die Expansionsdüse (Nozzle, Abb. 50) erfolgt isentropisch (eine Zustandsänderung ist isentropisch, wenn die Entropie  $S$  konstant bleibt, d. h.,  $S = \text{const.}$  bzw.  $dS = 0$ ).



**Abb. 50** Schematische Darstellung einer Raketen-Brennkammer (combustion chamber) mit Expansionsdüse (Nozzle).

Die somit wichtigen Kenngrößen für die Leistung eines Raketentreibstoffes sind der Schub  $F$  (thrust) und der spezifische Impuls  $I_{\text{sp}}^*$ .

Wie wir bereits weiter oben (Kap. 2.4) gesehen haben, hängen der mittlere Schub und der Impuls  $I_{\text{sp}}$  wie folgt zusammen ( $I_{\text{sp}}^* = I_{\text{sp}} / g$ ):

$$\bar{F} = I_{\text{sp}} \frac{\Delta m}{\Delta t}$$

Für den Schub können wir ferner schreiben:

$$F = \frac{dm}{dt} v_e + (p_e - p_a) A_e$$

Hierin sind  $v_e$  die Geschwindigkeit der Verbrennungsgase am Ende der Expansionsdüse (s. Abb. 39),  $p_e$  und  $p_a$  der Druck am Ende der Expansionsdüse bzw. Atmosphärendruck und  $A_e$  der Querschnitt am Ende der Expansionsdüse.

Somit können wir für den spezifischen Impuls schreiben:

$$I_{\text{sp}} = \frac{F}{\frac{dm}{dt}} = v_e + \frac{(p_e - p_a) A_e}{\frac{dm}{dt}}$$

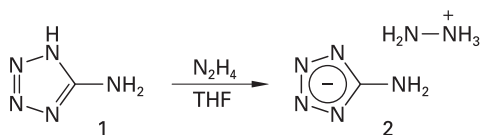
Mit dem Programm EXPLO5 können u. a. die folgenden Kenngrößen für Raketentreibstoffe unter isobaren Bedingungen für verschiedene Brennkammerdrücke berechnet werden:

- isobare Verbrennungswärme  $Q_p(\text{kJ kg}^{-1})$ ,
- isobare Verbrennungstemperatur  $T_c(\text{K})$ ,
- Zusammensetzung der Verbrennungsprodukte,
- Temperatur und Druck am Nozzle Throat (Hals),
- Strömungsgeschwindigkeit am Nozzle Throat (Hals),
- Temperatur am Ende der Expansionsdüse ( $p_e = 1 \text{ bar}$ ),
- Spezifischer Impuls.

Für isochore Verbrennungsprozesse können u. a. die folgenden Parameter berechnet werden:

- isochore Verbrennungswärme  $Q_v(\text{kJ kg}^{-1})$ ,
- Gesamtdruck im geschlossenen System (bar),
- Zusammensetzung der Verbrennungsprodukte,
- Spezifische Energie:  $F = n R T_c(\text{J kg}^{-1})$ ,  $T_c$  = isochore Verbrennungstemperatur.

Ein derzeit in der Forschung befindlicher neuer Treibstoff ist Hydrazinium-Aminotetrazolat (**2**), welches leicht aus Hydrazin und Aminotetrazol (**1**) zugänglich ist (Abb. 51) [35].



**Abb. 51** Synthese von Hydrazinium-Aminotetrazolat (**2**, Hy-At).

Für diese Verbindung wurden in Kombination mit ADN als Oxidator die Kennwerte für einen Raketentreibstoff unter der Annahme eines Brennkammerdruckes von 45 bar mit dem Programm EXPLO5 berechnet (Tab. 29).

**Tab. 29** Berechnete Verbrennungsparameter für Hydrazinium-Aminotetrazolat-Hy-At/ADN-Formulierungen bei  $p = 45 \text{ bar}$ .

Oxidator	Treibstoff	$\rho / \text{g cm}^{-3}$	$\Omega / \%$	$T_c / \text{K}$	$I_{sp} / \text{s}$
ADN <sup>a</sup>	Hy-At				
10	90	1.573	−65.0	1863	227
20	80	1.599	−55.0	1922	229
30	70	1.625	−44.9	2110	236
40	60	1.651	−34.8	2377	246
50	50	1.678	−24.7	2653	254
60	40	1.704	−14.6	2916	260
70	30	1.730	− 4.5	3091	261
80	20	1.756	+ 5.6	2954	250
90	10	1.782	+15.7	2570	229
AP <sup>b</sup>	Al <sup>c</sup>				
70	30	2.178	− 2.9	4273	255

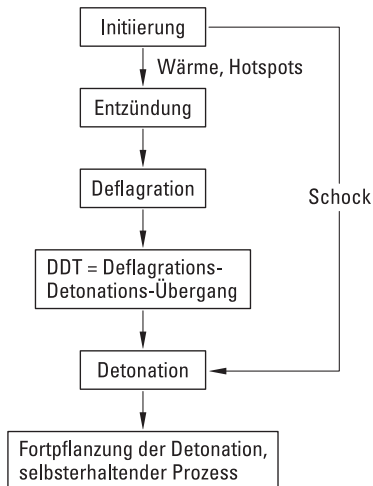
<sup>a</sup> ADN, ammonium dinitramide; <sup>b</sup> ammonium perchlorate, <sup>c</sup> aluminum.

Wir sehen, dass der spezifische Impuls einer 70:30-Mischung aus Hy-At um etwa 5 s höher ist als der einer stöchiometrischen Mischung aus AP und Al. Insofern könnte der neue Treibstoff Hy-At in Kombination mit dem im Gegensatz zu AP umweltverträglicheren ADN von potentielltem Interesse sein.



## 5 Initiierung

Ein Explosivstoff kann durch verschiedene Stimuli initiiert werden (z. B. Wärme oder Schock) sich dann entweder entzünden, deflagrieren und in eine Detonation übergehen, oder, wenn durch einen starken Schock initiiert, direkt detonieren (Abb. 52). Die Entzündung erfolgt bei einer für jeden Stoff charakteristischen Entzündungstemperatur dann, wenn der lineare Verlust von Wärme an die Umgebung geringer ist, als die durch die exotherme Reaktion erzeugte Wärme.



**Abb. 52** Übergang von der Initiierung bis zur Detonation.

Allgemein kann man sagen, dass die **Initiierung** von Explosivstoffen immer ein **thermischer Prozess** ist. Im Fall, dass die Initiierung durch eine Schockwelle erfolgt, beobachten wir ebenfalls starke Erwärmung durch adiabatische Kompression. Liegen mechanische (Schlag, Reibung) oder elektrische (ESD) Mechanismen zugrunde, so kann man annehmen, dass die mechanische oder elektrische Energie ebenfalls erst in Wärme umgewandelt wird. Dies erfolgt beispielsweise über die Ausbildung von sogenannten **Hotspots**. Hierunter verstehen wir kleine Gasbläschen ( $0.1-10\ \mu\text{m}$ ), die ebenfalls durch adiabatische Kompression stark erhitzt werden (bis zu  $900^\circ\text{C}$ ) und somit den Explosivstoff initiieren. Dies können sowohl Gasbläschen in Flüssigkeiten als auch in Feststoffen sein. Je größer die Druckdifferenz zwischen dem Ausgangsdruck ( $p_1$ ) und dem Enddruck bei der Kompression  $p_2$  ist, desto höher der Temperatursprung:



$$T_2 = T_1 \left( \frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

Eine andere Art von Hotspots können kleine, sehr harte, Kriställchen oder Kristallnadeln sein. Vor dem Brechen muss durch Reibung oder Druck Energie aufgewendet werden, um gleichnamige Ladungen einander näher zu bringen. Diese Energie wird beim Zerbrechen des Kristalls wieder frei und kann zur Ausbildung eines Hotspots führen. Nicht jeder Hotspot führt aber zur Entzündung und Detonation, wenn z. B. die Energie an die Umgebung abgegeben wird ohne dass es zur Initiierung kommt. Allgemein kann man etwa sagen, dass die Temperatur in einem Hotspot mindestens 430 °C betragen muss, um zur Initiierung eines sekundären Explosivstoffes auszureichen. Demzufolge können Explosivstoffe mit Schmelztemperaturen unterhalb von 430 °C nicht durch Hotspots initiiert werden. Andererseits können Flüssigkeiten (z. B. NG) auch durch Hotspots (Gasbläschen gelöster Gase) durch adiabatische Kompression initiiert werden. Hotspots existieren im Durchschnitt nur für  $10^{-3}$ – $10^{-5}$  s.

Auch wenn lediglich durch **Reibung** Kristalle aneinander reiben, kann es aufgrund der Reibungswärme und der (im Vergleich zu Metallen) geringen Wärmeleitfähigkeit zur Ausbildung von Hotspots kommen.

Man nimmt an, dass bei **Schlag** die meisten primären Explosivstoffe durch Hotspots durch interkristalline Reibung initiiert werden. Bei den sekundären Explosivstoffen erfolgt in der Regel Initiierung auf Schlag durch Hotspots, die auf Gasbläschen zwischen den Kristallen beruhen und nur etwa  $10^{-6}$  s existieren.

# 6 Experimentelle Charakterisierung von Explosivstoffen

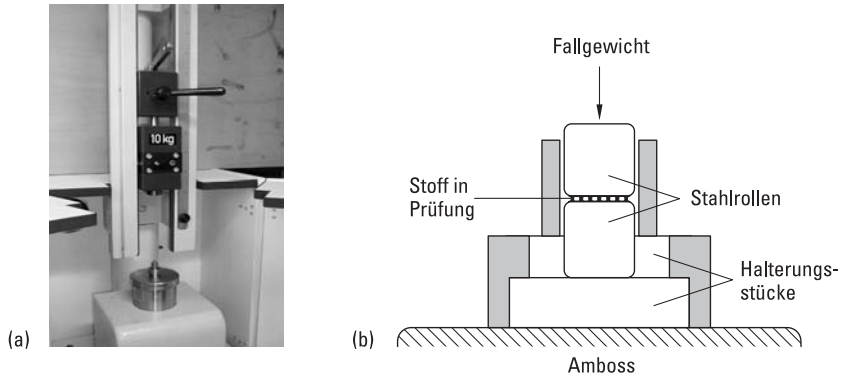
## 6.1 Sensitivitäten

Wie wir im vorangegangenen Kapitel gesehen haben, werden energetische Materialien letztendlich eigentlich immer durch thermische Prozesse initiiert, allerdings können die Stimuli, die zur Explosion führen auch mechanischer oder elektrostatischer Natur sein. Daher ist es wichtig, von energetischen (vor allem in der Forschung neu entwickelten) Verbindungen, die genauen Sensitivitätswerte zu kennen. Die wesentlichen Größen, die hierbei bestimmt werden müssen sind:

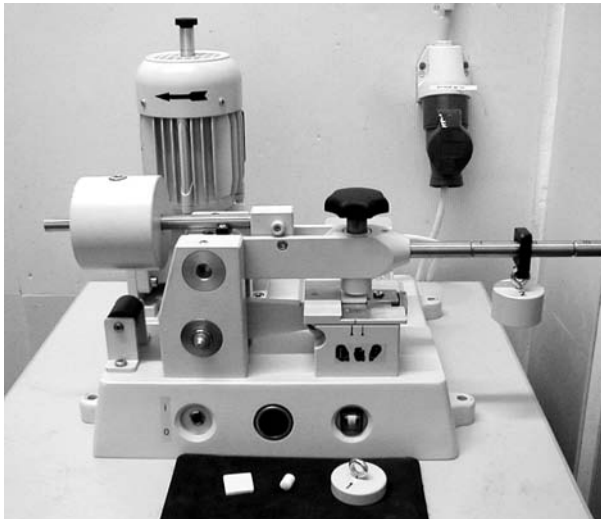
1. die Schlagempfindlichkeit,
2. die Reibeempfindlichkeit,
3. die elektrostatische Empfindlichkeit (ESD) und
4. die thermische Empfindlichkeit.

Die **Schlagempfindlichkeit** fester, flüssiger oder gelatinöser Explosivstoffe wird mittels der Fallhammermethode geprüft. Bei diesen Prüfungen werden kleine Probenmengen (ca. 40 mg) der Schlagenergie in einem Fallhammer ausgesetzt (Abb. 53). Nach BAM (Bundesanstalt für Materialprüfung)-Vorschrift wird die Probe hierbei in eine Stempelvorrichtung eingeschlossen, die aus zwei koaxial übereinanderstehenden Stahlzylindern bzw. -stempeln und einem Hohlzylinder aus Stahl als Führungsring besteht (Abb. 53). Die Schlagenergie ( $\text{Energie} = \text{Kraft} \times \text{Weg} = \text{Masse} \times \text{Beschleunigung} \times \text{Weg}$ ) kann dabei über die eingestellte Fallhöhe (ca. 0.1–1 m) und die verwendete Masse (ca. 0.01–10 kg) variiert werden. Es wird so die minimale Schlag-Energie ermittelt, bei der in sechs Versuchen die Substanz mindestens einmal explodiert. Wichtig ist, dass die Schlagempfindlichkeit an Kristallen definierter Größe ermittelt wird, da kleinere Kristalle in der Regel weniger schlagempfindlich sind als größere.

Zur Bestimmung der **Reibeempfindlichkeit** nach BAM wird die Probe auf ein aufgerautes Porzellanplättchen ( $25 \times 25 \times 5$  mm) aufgebracht. Dieses Plättchen befindet sich eingespannt auf dem Schlitten des Reibeapparates (Abb. 54). Auf die Probe wird ein zylindrischer Porzellanstift ( $10 \times 15$  mm) mit kugelig-ruher Endfläche (Krümmungsradius 10 mm) gesetzt, der in einer Spannvorrichtung fest eingespannt ist und mittels eines Belastungsarms durch verschiedene Massen belastet werden kann (Hebelgesetz:  $\text{Kraft} \times \text{Kraftarm} = \text{Last} \times \text{Lastarm}$ :  $F_K \times l_K = F_L \times l_L$ ). Das Porzellanplättchen führt unter dem Porzellanstift eine Hin- und Rückbewegung von je 10 mm Länge aus. Es wird so die minimale Reibe-Kraft



**Abb. 53** Fallhammer nach BAM (a) und Detailskizze der Fallhammerprüfung nach der Stahlrollenmethode im Stempelapparat (b).



**Abb. 54** Reibeapparat nach BAM.

ermittelt, bei der in sechs Versuchen die Substanz mindestens einmal unter Knistern, Entflammung oder Explosion reagiert. Wie bei der Schlagempfindlichkeit, sollte auch die Probe vor der Bestimmung der Reibeempfindlichkeit gesiebt werden, um eine einheitliche und definierte Größenverteilung der Kristalle zu haben.

Die Bestimmung der **elektrostatischen Empfindlichkeit** (electrostatic discharge sensitivity, ESD) erfolgt mit einem ESD-Testgerät, wobei über variable kapazitive Widerstände  $C$  (in Farad, F) und Ladungsspannungen  $U$  (in Volt, V) verschiedene Funkenenergien eingestellt werden können, in der Regel zwischen 0.001 und 20 J (Abb. 55):



Abb. 55 Elektrostatik Test-Gerät.

$$E = \frac{1}{2} C U^2$$

Dies ist ein zur sicheren Handhabung von Explosivstoffen besonders wichtiger Test, da sich der menschliche Körper je nach Kleidung und Luftfeuchtigkeit etc. auch elektrostatisch aufladen kann, wobei es bei Entladung ebenfalls zur Funkenbildung kommt. Typische Werte für den menschlichen Körper sind:

$$C = 0.0001 - 0.0004 \mu\text{F}$$

$$U = 10000 \text{ V}$$

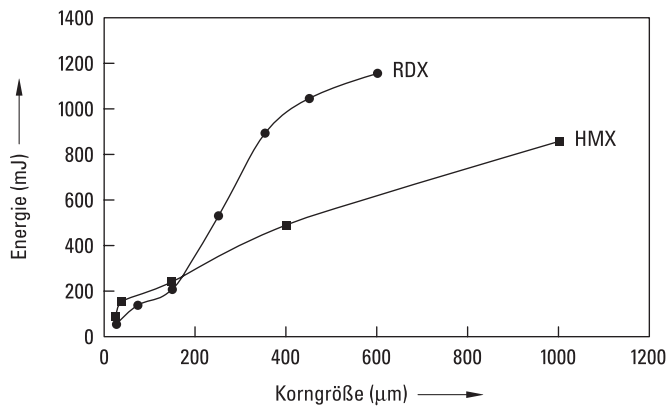
$$E = 0.005 - 0.02 \text{ J.}$$

Wie aus Abbildung 56 ersichtlich, hängen die ESD-Werte extrem von der Korngröße ab, so dass auch hier sorgfältiges Sieben vor der Messung unbedingt angezeigt ist. Je feiner das Pulver ist, umso höher die ESD-Empfindlichkeit.

Tabelle 30 zeigt eine Zusammenstellung typischer Werte für die Schlag-, Reibe- und elektrostatische Empfindlichkeiten einiger primärer und sekundärer Explosivstoffe.

Gemäß den United Nations (UN)-Richtlinien für den Transport gefährlicher Güter gelten die in Tabelle 31 angegebenen Klassifizierungen bzgl. der Schlag- und Reibeempfindlichkeit.

Zur vollständigen Klassifizierung für die sichere Handhabung werden aber auch noch Daten zur **thermischen Stabilität** benötigt. Erste Hinweise auf die thermische Stabilität von energetischen Verbindungen oder Formulierungen bekommt man bereits aus DSC-Daten (s. Abb. 38, Kap. 2.5.2). Speziell für die Beurteilung der Transportsicherheit wird das sogenannte Stahlhülsenverfahren (auch Koenen-Test)



**Abb. 56** Abhängigkeit der ESD-Empfindlichkeit von der Korngröße im Falle von RDX und HMX.

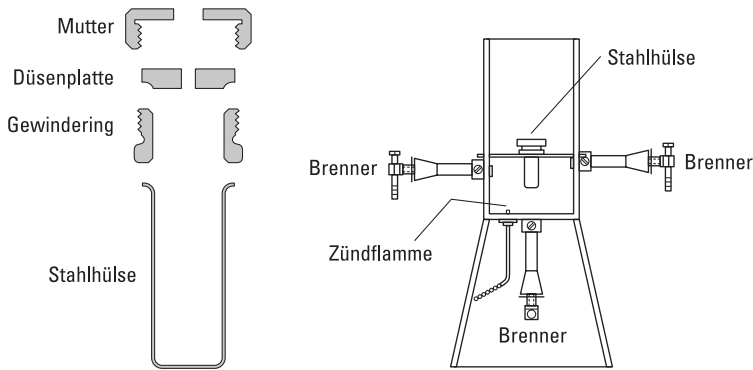
**Tab. 30** Werte für die Schlag-, Reibe- und elektrostatische Empfindlichkeiten einiger primärer und sekundärer Explosivstoffe.

Explosivstoff	Schlagempfindlichkeit / J	Reibeempfindlichkeit / N	ESD-Empfindlichkeit / J
primärer Explosivstoff			
Pb(N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2–5–4	0.1–1	0.005
sekundäre Explosivstoffe			
TNT	15	> 353	0.46–0.57
RDX	7.5	120	0.15–0.20
β-HMX	7.4	120	0.21–0.23
PETN	3	60	0.19
NQ	> 49	> 353	0.60
TATB	50	> 353	2.5–4.24

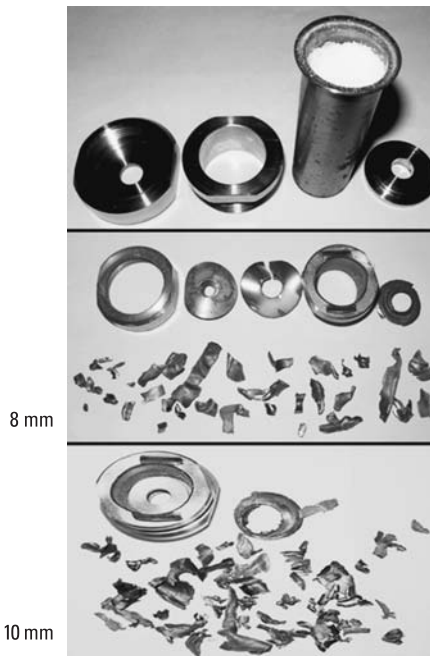
**Tab. 31** United Nations-Klassifizierungen für den Transport gefährlicher Güter.

	Schlagempfindlichkeit / J	Reibeempfindlichkeit
nicht empfindlich (insensitive)	> 40	> 360
wenig empfindlich (less sensitive)	35–40	ca. 360
empfindlich (sensitive)	4–35	80–360
sehr empfindlich (very sensitive)	< 4	10– 80
extrem empfindlich (extremely sensitive)		< 10

angewandt. Hierbei wird die Substanz in einer zylindrischen nahtlos gezogenen Stahlhülse (25 ml) bis zu einer Höhe von 15 mm unter der Oberkante eingefüllt und die Hülse mit einer Düsenplatte verschlossen, die eine kreisrunde zentrale Bohrung mit einem bestimmten Durchmesser hat. Diese Düsenöffnung kann von 1 bis



**Abb. 57** Schematischer Aufbau eines Stahlhülsentests.



**Abb. 58** Stahlhülsentestergebnisse für einen neuen Explosivstoff mit 8 und 10 mm Bohrung.

20 mm betragen. Die Hülse mit aufgeschraubter Düsenplatte wird dann durch vier Brenner gleichzeitig erhitzt. Durch Variieren des Düsendurchmessers wird der Grenzdurchmesser festgestellt, d. h. der Durchmesser, bei dem die Druckstauung beim Abbrand bzw. der folgenden Explosion die Hülse in mindestens vier kleine Splitter zerlegt. Abbildung 57 zeigt schematisch den Aufbau eines Stahlhülsentests, Abbildung 58 einige Testergebnisse.

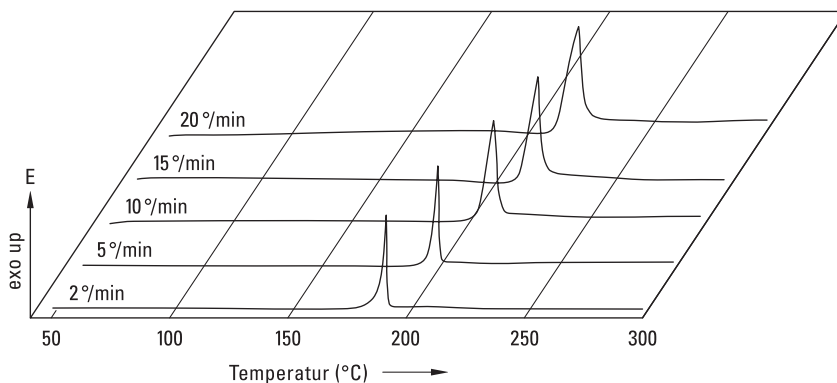
Gemäß den UN-Richtlinien können alle energetischen Materialien in vier große Kategorien bzgl. ihres Gefahrenpotentials eingeteilt werden. Diese UN-Klassifizierungen sind in Tabelle 32 zusammengestellt.

**Tab. 32** United Nations-Gefahren-Klassifizierung.

UN-Klassifizierung	Gefahrenpotential
1.1	Massendetonation mit möglicher Fragmentbildung
1.2 (18)	Keine Massendetonation, wobei die meisten Fragments innerhalb der angegebenen Entfernung (m) fallen
1.2 (12)	
1.2 (08)	
1.2 (04)	
1.3	Massen-Feuer
1.4	Moderates Feuer

## 6.2 Langzeitstabilitäten

Einfache **DSC-Messungen** (Differential Scanning Calorimetry) sind eine ideale Methode, um in einer schnellen Bestimmung mit sehr wenig Substanz, auch besonders bei gefährlichen Proben, die thermische Stabilität zu untersuchen. Während DSC-Messungen üblicherweise bei Heizraten von  $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  erste Hinweise auf die thermische Stabilität und die Zersetzungstemperatur liefern (s. Kap. 2.5.2), ist es notwendig die Langzeitstabilität mittels weitergehender Messungen zu untersuchen. Hierzu eignen sich z. B. sogenannte isotherme Sicherheitskalorimeter bei denen die thermische Stabilität bei einer bestimmten Temperatur (z. B.  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  unter der Zersetzungstemperatur) für 48 Stunden oder länger untersucht werden kann. In isoperibolen Langzeitversuchen (Wärmestauversuchen) kann die Stabilität von Substan-

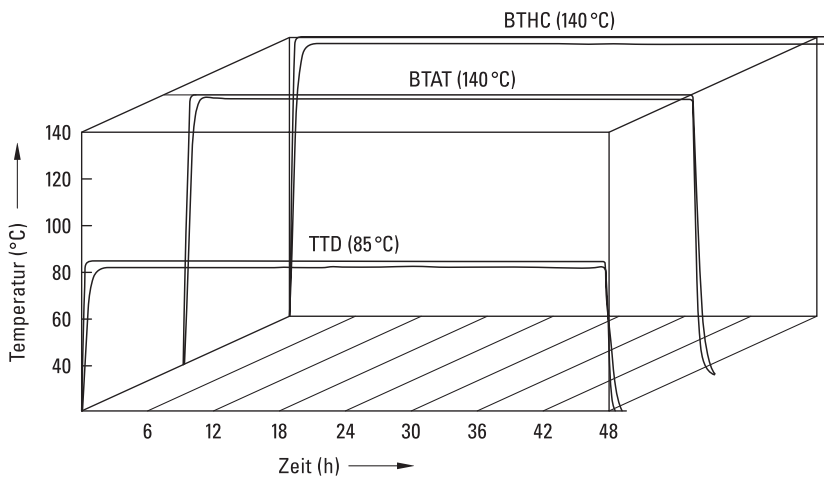


**Abb. 59** DSC-Plot von Ammonium 1-Methyl-5-Nitriminotetrazolat bei verschiedenen Heizraten (up = exo).

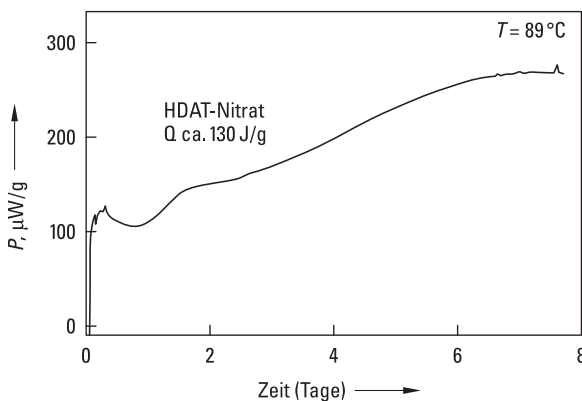
zen oder Substanzmischungen in einer Messzelle (RADEX-Zelle) mit oder ohne zusätzlichen Drucksensor untersucht werden.

Abbildung 59 zeigt exemplarisch die DSC-Plots einer hochenergetischen Verbindung (Ammonium 1-Methyl-5-Nitriminotetrazolat) bei verschiedenen Heizraten, während die Langzeitstabilität anderer Verbindungen in einem **FlexyTSC-Sicherheitskalorimeter** untersucht wurde (Abb. 60).

Zur eindeutigen Klassifizierung der thermischen Stabilität einer Substanz oder eines Substanzgemisches ist es in der Regel erforderlich, den Wärmefluss  $P$  (in  $\mu\text{W g}^{-1}$ ) zu bestimmen. Die Substanz kann als thermisch stabil bei einer bestimmten Temperatur angesehen werden, wenn der Wärmefluss über einen Zeitraum von 7 Tagen nicht höher als  $300 \mu\text{W g}^{-1}$  beträgt. Abbildung 61 zeigt exemplarisch eine

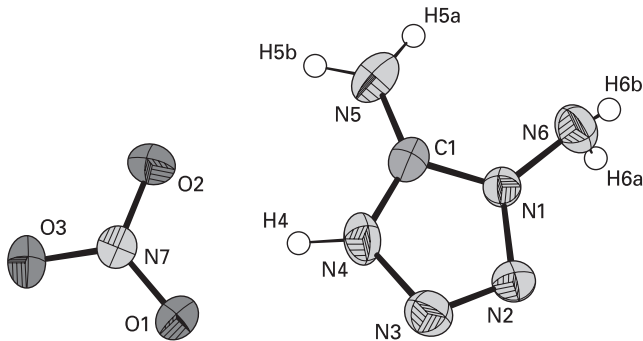


**Abb. 60** Isotherme Langzeitmessung (48 h) von Trinitroethyl-Verbindung (TTD), Diamino-tetrazolium-Nitrat (BTAT) und bis-2,2,2-Trinitroethylhydrazodicarboxylat (BTHC) ohne Zersetzung.



**Abb. 61** Wärmeflusskurve von Diaminotetrazolium-Nitrat (HDAT-Nitrat) bei 89 °C.





**Abb. 62** Molekülstruktur von Diaminotetrazolium-Nitrat (HDAT-Nitrat).

solche Untersuchung an Diaminotetrazolium-Nitrat (HDAT-Nitrat, Abb. 62) bei einer Temperatur von 89 °C. Die Substanz ist bei dieser Temperatur thermisch stabil.

Zur einfachen Abschätzung der thermischen Langzeitstabilität, vor allem auch von primären Explosivstoffen, eignet sich der so genannte **Kneisl-Test**. Hierzu wird eine definierte Menge (z. B. 100 mg) des zu untersuchenden Stoffes in einer Glasampulle an Luft abgeschmolzen. Diese Ampulle wird dann bei der Temperatur, bei der die thermische Stabilität etabliert werden soll für 100 Stunden in einen Ofen gelegt. Danach wird die Ampulle geöffnet, die verbliebene Menge an Feststoff ausgewogen und die möglicherweise gebildeten gasförmigen Zersetzungsprodukte analysiert (IR, MS, GC-MS). Zum „Bestehen“ des Tests darf der Massenverlust durch Zersetzung nicht mehr als 2% betragen.

### 6.3 Insensitive Munition

Unter insensitiver Munition (IM) versteht man solche, die besonders sicher zu handhaben ist und nur schwer durch ungewollte Stimuli initiiert werden kann, dabei aber gleichzeitig bzgl. ihrer Leistung und Zuverlässigkeit den Anforderungen der entsprechenden Mission voll entspricht. Hierdurch sollen die ungewollten Begleitschäden, also die Kollateralschäden, möglichst minimiert werden. Die Munition wird auf ihre Insensitivität hin getestet und in sechs Kategorien eingeteilt (Tab. 33).

Um in diese Kategorien eingeteilt werden zu können, werden sechs Tests durchgeführt, deren Ergebnis dann von „keine Reaktion“ bis hin zu einer „vollständigen Detonation“ sein kann. Die durchzuführenden Tests sind in Tabelle 34 kurz zusammengestellt.

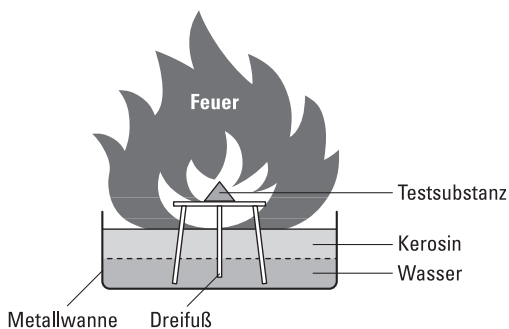
Dieses Arbeitsgebiet ist so wichtig, dass die NATO ein eigenes Munitions Safety Information Analysis Center (MSIAC) eingerichtet hat.

**Tab. 33** Kategorien für insensitive Munition.

	Deutsch	Englisch
NR	Keine Reaktion	No reaction
V	Abbrand	Burning
IV	Deflagration	Deflagration
III	Explosion	Explosion
II	Teilweise Detonation	Partial detonation
I	Vollständige Detonation	Detonation

**Tab. 34** Insensitive Munition-Tests.

Szenario	IM-Test	Test-Durchführung	Erlaubter Response für IM
Beschuss durch kleinere Waffen	BI	Beschuss (bullet impact) mit drei 12.7 mm-Geschossen mit $850 \text{ m s}^{-1}$	V – Abbrand
Attakierung durch fragmentbildende Munition	FI	Beschuss mit fünf 16–250 g-Fragmenten bei $2530 \text{ m s}^{-1}$	V – Abbrand
Magazin, Lager, Flugzeug, Schiff in Feuer (fuel fire)	FCO	Schneller cook-off-Test, fast cook-off-Test, Simulation eines fuel fires (s. Abb. 63)	V – Abbrand
Feuer nahe dem Magazin, Lager, Lastwagen etc.	SCO	Langsamer cook-off-Test, slow cook-off-Test (SCO) mit einer Heizrate von $3.3 \text{ }^{\circ}\text{C/h}$	V – Abbrand
Beschuss mit Hohlladung	SCI	Impact einer Hohlladung zwischen 50 und 62 mm	III – keine Detonation
Detonation im Magazin, Flugzeug, LKW etc.	SR	Reaktion auf Detonation benachbarter Ladung (sympathetische Reaktion)	III – keine Detonation

**Abb. 63** Einfacher Aufbau für eine FCO-Test (fast cook-off-Test).

## 6.4 Gap-Test

Im sogenannten Gap-Test wird allgemein die Empfindlichkeit gegenüber Stoßwellen ermittelt [36]. Hierbei erzeugt eine detonierende Geberladung in einem angrenzenden, kondensierten, nichtreaktiven Medium (Gap) Stoßwellen. Diese werden durch Variation der Mediumdicke definiert geschwächt und treffen so auf die angrenzende Empfängerladung, die geprüft werden soll. Ermittelt wird der Grenzwert, bei dem die Empfängerladung gerade nicht mehr zündet, d. h. die Stoßwellenempfindlichkeit der Empfängerladung. Abbildung 64 zeigt schematisch den Aufbau eines Gap-Testes. Typische Werte für die Geberladung sind 10 g RDX (mit 0.6 g PETN-Detonator). Die Zwischenschicht ist Wasser (kann aber auch Luft sein), der Einschluss ein Plexiglasrohr von ca. 20 mm Durchmesser. Die Empfänger haben jeweils etwa eine Patronenlänge. Bei einer solchen Versuchsanordnung liegt die Initiierungsgrenze für PA bei ca. 25–27 mm, für Tetryl bei 21–23 mm, dagegen für TNT (weniger stoßwellenempfindlich) bei nur 7–8 mm. Das extrem insensitive FOX-12 zeigt unter ähnlichen Bedingungen nur noch einen Response bei 2 mm.

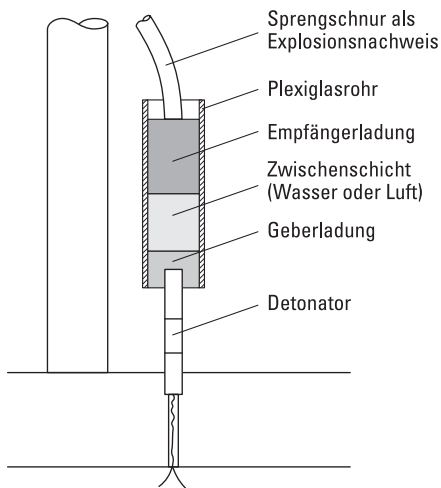


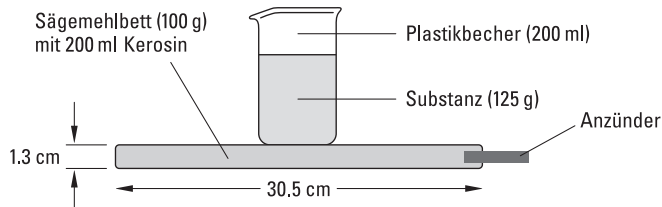
Abb. 64 Schematische Anordnung eines Gap-Testes.

## 6.5 Klassifizierung

Sind, beispielsweise in einem Forschungslabor, neue energetische Materialien synthetisiert worden und sollen diese zu weiteren Prüfzwecken an andere Institutionen verschickt werden, so müssen verschiedene Stabilitätstests durchgeführt werden, um diese Materialien vorerst (**IHC, interim hazard classification**) mindestens in die Gefahrenklasse „1.1 D“ einstufen zu können (s. Kap. 6.1). Das „Bestehen“ der hierzu notwendigen Tests (UN 3a–UN 3d) ist in Tabelle 35 zusammengestellt. Ein

**Tab. 35** United Nations-Tests 3a–3d zur Erlangung einer IHC (interim hazard classification).

UN-Test	Test	Bedingungen	+
UN 3a	Schlagempfindlichkeit	5 Tests; positiv, wenn 50 % der Tests positiv verlaufen	$\leq 3.5 \text{ J}$
UN 3b	Reibeempfindlichkeit	5 Tests; positiv, wenn einer der fünf Tests positiv verläuft	$\leq 184 \text{ N}$ , sichtbare Funken, sichtbare Flamme, hörbare Explosion, deutlich knisternde Geräusche
UN 3c	thermische Stabilität	75 °C, 48 h	Sichtprüfung: – Farbänderung, – Explosion, – Entzündung  Gewichtsverlust (außer anhaftender Feuchtigkeit)  RADEX: Selbsterwärmung max. 3 °C (RADEX, s. Kap. 6.2)
UN 3d	Small-scale-burning- Test (s. Abb. 65)	Kerosin aufgesogen in Sägemehl, nicht verdämmt	Explosion oder Detonation

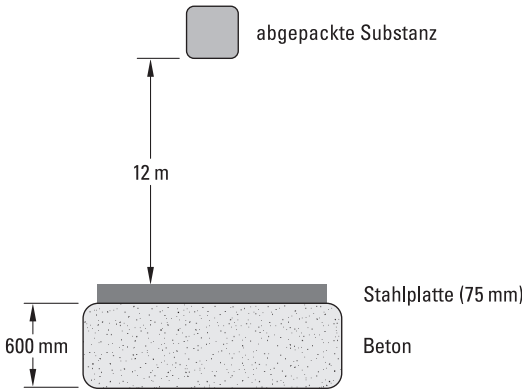
**Abb. 65** Versuchsaufbau zum small-scale-burning-Test (UN-3d).

positives Testergebnis (+) bedeutet hierbei, dass die Substanz den Test *nicht* bestanden hat.

Falls die Probe den Test 3c nicht bestanden hat, aber thermisch gemäß DSC stabil ist, muss zusätzlich der Test 4a durchgeführt werden. Falls die Substanz thermisch nicht stabil ist, darf sie nicht transportiert werden. Im Falle des Nichtbestehens von Test 3a, 3b oder 3d muss der Test 4b(ii) durchgeführt werden (Tab. 36). Nur bei Bestehen der Tests 3a–3d bzw. 4a und 4b(ii) darf von der zuständigen Behörde eine vorläufige Transportgenehmigung erteilt werden.

**Tab. 36** United Nations-Tests 4a und 4b(ii) zur Erlangung einer IHC (interim hazard classification).

UN-Test	Test	Bedingungen	+
UN 4a	Thermische Stabilität von verpackten und abgepackten energetischen Materialien	75 °C, 48 h	Sichtprüfung: – Farbänderung, – Explosion, – Entzündung  Gewichtsverlust (außer anhaftender Feuchtigkeit)  RADEX: Selbsterwärmung max. 3 °C (RADEX, s. Kap. 6.2)
UN 4b(ii)	Freier Fall aus 12 m Höhe	12 m freier Fall (s. Abb. 66)	Feuer, Explosion oder Detonation (eine Beschädigung der Verpackung zählt nicht als nicht-bestanden)

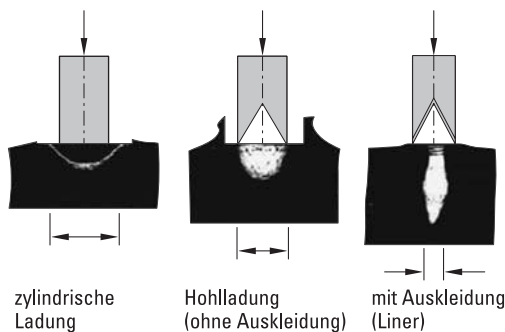


**Abb. 66** Versuchsaufbau Test freier Fall (UN 4b(ii)).

# 7 Spezielle Aspekte zu Explosivstoffen

## 7.1 Hohlladungen

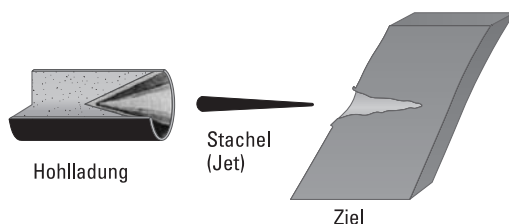
Bei der **Hohlladung** handelt es sich um eine Sprengladung mit einem dem Sprengobjekt zugewandten Hohlraum [37]. Im Gegensatz zu einem massiven Explosivstoff-Block, dessen Detonation einen breiten und nur mäßig tiefen Krater hinterlassen würde (Abb. 61) erzeugt eine rotationssymmetrische Hohlladung, d. h. eine Ladung mit Symmetrieachse, die ihre Vorzugsrichtung in der Richtung der Rotationsachse entfaltet, einen deutlich tieferen, aber auch schmaleren Krater (Abb. 67). Ausgekleidete Hohlladungen (z. B. mit einem Cu, W oder U-Liner) ergeben nochmals tiefere und noch dünnere Krater, sie vermögen Stahlunterlagen der Dicke des achtfachen (!) Ladungsdurchmessers zu durchdringen.



**Abb. 67** Normale Ladung, Hohlladung, Hohlladung mit Auskleidung (Liner). [Diese Abbildung wurde in leicht veränderter Form nach einer Vorlage von Herrn Prof. Dr. Manfred Held und mit dessen freundlicher Genehmigung erstellt.]

Die Auskleidung wird aus einem gut formbaren Metall mit möglichst hoher Dichte gefertigt. Aus diesem Grund wird häufig Kupfer eingesetzt. Abgereichertes Uran (DU) und Tantal kommen ebenfalls zum Einsatz und verstärken durch ihre pyrophoren Eigenschaften den Schaden nach dem Durchschlagen der Panzerung. Das Metall im Stachel erreicht nicht den Schmelzpunkt, es handelt sich vielmehr um eine reine Kaltverformung bei sehr hohem Druck.

Die Erzeugung des Metallstachels (Jet) wird durch eine geometrisch-dynamische Eigenheit bei Detonationen von Hohlladungen möglich, gemäß der sich die Detonationsfront als Stoßwelle mit Überschallgeschwindigkeit ausbreitet und die Metall-einlage gebündelt in einer Linie entlang der Achse zur Wechselwirkung gebracht wird (Abb. 68).



**Abb. 68** Ausbildung des Stachels (Jet) bei einer Hohlladung. [Diese Abbildung wurde in leicht veränderter Form nach einer Vorlage von Herrn Prof. Dr. Manfred Held und mit dessen freundlicher Genehmigung erstellt.]

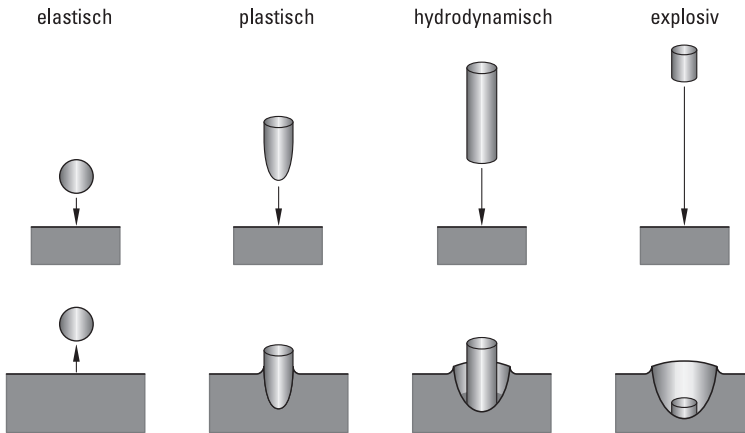
Die Geschwindigkeit des Stachels ist abhängig von der Brisanz des Sprengstoffes und vom Kegelwinkel der Metalleinlage. Je spitzer, desto höher die Geschwindigkeit des Stachels, aber desto geringer seine Masse im Verhältnis zum Stößel, so dass in der Praxis ein Kompromiss erforderlich ist. Auf jeden Fall besitzt der Stachel aufgrund seiner hohen Dichte und Geschwindigkeit eine sehr hohe kinetische Energie.

Da die Detonationsfront allein keine große Penetrationskraft hätte, wird die Oberfläche der Hohlladung, wie oben geschildert, mit einer Metalleinlage versehen. Das Metall wird bei der Detonation durch den Druck kalt verformt und zur Längsachse des Kegels geschleudert. Dort trifft das Metall aufeinander und bildet einen kumulativen Metallstrahl. Die Spitze dieses Strahls bewegt sich mit sehr hoher Geschwindigkeit. Bei militärischen Systemen liegt diese Geschwindigkeit im Bereich von etwa  $7 \text{ km s}^{-1}$  bis  $10 \text{ km s}^{-1}$ . Trifft dieser Strahl auf ein Hindernis, entsteht ein extrem hoher Druck. Bei einer Strahlgeschwindigkeit um  $10 \text{ km s}^{-1}$  liegt der Druck in der Größenordnung von 200 GPa. Bei diesem Druck verhalten sich Festkörper wie Flüssigkeiten, so dass der Metallstrahl nach den Gesetzmäßigkeiten der Hydrodynamik das Hindernis wie eine Flüssigkeit durchdringt (Abb. 69). Das Eindringverhalten eines Projektils in Abhängigkeit von seiner Geschwindigkeit ist in Tabelle 37 wiedergegeben.

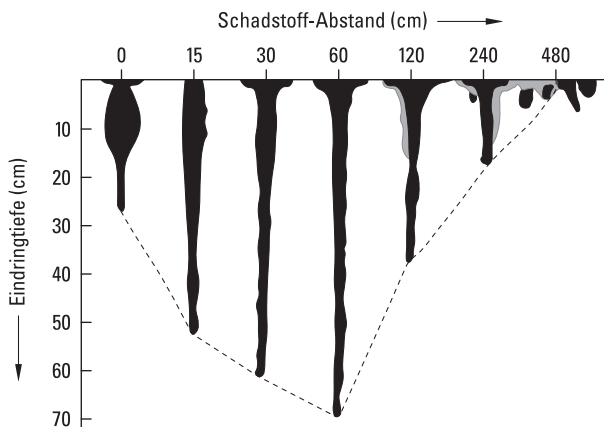
Da der kumulative Strahl etwas Raum benötigt, um sich zu entwickeln, besitzen Hohlladungen oft eine lang gestreckte ballistische Haube, durch welche die Ladung

**Tab. 37** Eindringverhalten in Abhängigkeit der Auftreffgeschwindigkeit.

Projektilgeschwindigkeit / $\text{m s}^{-1}$	Effekt	Abschussmethode
< 50	elastisch, z. T. plastisch	mechanisch, Luftgewehr
50– 500	plastisch	mechanisch, Luftgewehr
500– 1000	plastisch, z. T. hydrodynamisch, zu durchdringendes Material	Pulver-Waffen
3000–12000	verhält sich sehr viskos hydrodynamisch	explosive Beschleunigung
> 12000	explosiv, Verdampfung der kollidierenden Feststoffe	explosive Beschleunigung



**Abb. 69** Eindringverhalten: elastisch, plastisch, hydrodynamisch, explosiv. [Diese Abbildung wurde in leicht veränderter Form nach einer Vorlage von Herrn Prof. Dr. Manfred Held und mit dessen freundlicher Genehmigung erstellt.]

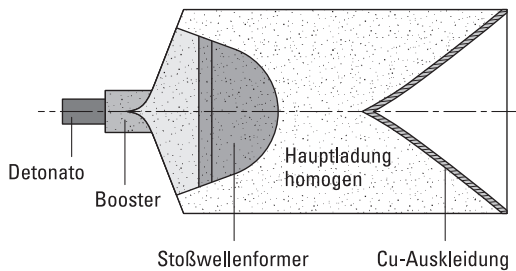


**Abb. 70** Abhängigkeit der Eindringtiefe (Penetration) vom Standoff-Abstand bei einer Hohlladung mit Auskleidung, Durchmesser 10 cm, Länge 18 cm. [Diese Abbildung wurde in leicht veränderter Form nach einer Vorlage von Herrn Prof. Dr. Manfred Held und mit dessen freundlicher Genehmigung erstellt.]

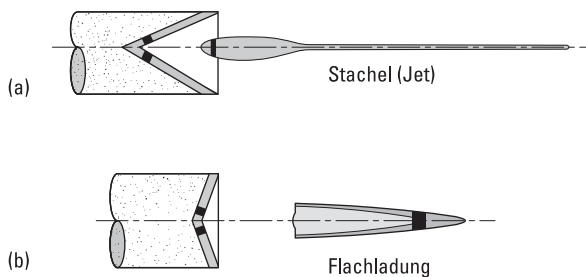
in ausreichendem Abstand (standoff distance) beim Aufschlag gezündet werden kann. Wie wichtig dieser Standoff-Abstand ist, belegt Abbildung 70, die die große Abhängigkeit der Eindringtiefe (Penetration) vom Standoff-Abstand zeigt.

Wegen der hohen Geschwindigkeit des kumulativen Strahls ist die Fluggeschwindigkeit des mit der Hohlladung bestückten Geschosses zweitrangig. Daher werden hauptsächlich relativ langsame, teils rückstoßfreie Geschosse mit Hohlladungen versehen, wodurch das Gewicht des Abschussgerätes gering gehalten werden kann (z. B. Bazooka oder auch Panzerfaust).





**Abb. 71** Schematischer Aufbau eines Hohlladungsgeschosses. [Diese Abbildung wurde in leicht veränderter Form nach einer Vorlage von Herrn Prof. Dr. Manfred Held und mit dessen freundlicher Genehmigung erstellt.]



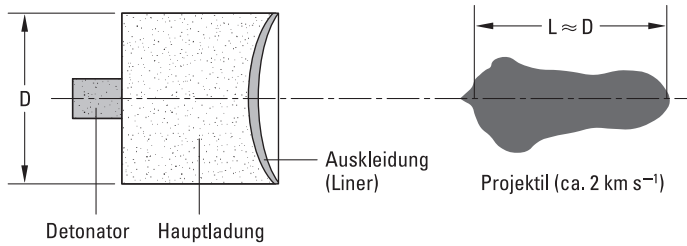
**Abb. 72** Vergleich zwischen Hohl- (a) und Flachladung (b). [Diese Abbildung wurde in leicht veränderter Form nach einer Vorlage von Herrn Prof. Dr. Manfred Held und mit dessen freundlicher Genehmigung erstellt.]

Abbildung 71 zeigt den schematischen Aufbau eines Hohlladungsgeschosses.

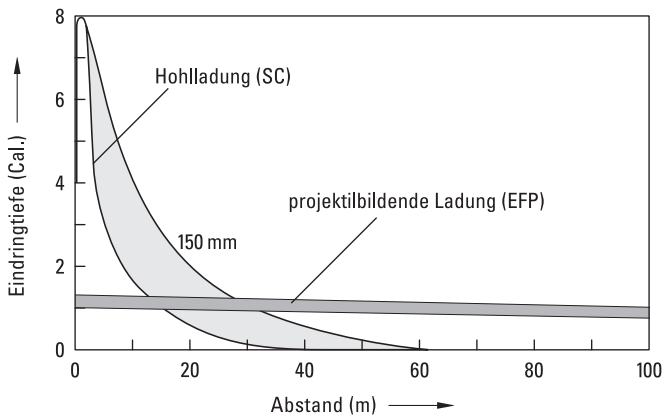
Bei einer so genannten **Flachladung** ist der Auskleidungswinkel größer als  $100^\circ$  (Abb. 72). Bei Detonation der Sprengladung schlägt die Auskleidung nicht mehr in der Symmetrieachse zusammen, sondern wird durchgestülpt. Es entsteht ein wesentlich dickerer, wenn auch kürzerer Stachel mit geringerer Durchschlagsleistung, dafür aber größerem Lochquerschnitt.

Weiterhin gibt es noch so genannte **projektilbildende** Ladungen (explosively formed projectiles, EFP). Bei den projektilbildenden Ladungen werden alle Elemente der Auskleidung (Winkel, Masse, Wandstärke) so gestaltet, dass sie nach der Zündung etwa gleiche Geschwindigkeit erhalten. Man erzeugt auf diese Art ein Projektil hoher kinetischer Energie, welches die gesamte Auskleidungsmasse (Cu, Ta, U) enthält (Abb. 73).

Wir haben oben bei den Hohlladungen gesehen, dass das Standoff-Verhalten bei diesen außerordentlich kritisch ist, d. h., es kommt genau darauf an den richtigen Zeitpunkt (Abstand vom Ziel) zur Initiierung zu finden. Bei projektilbildenden Ladungen ist dies weit weniger kritisch, allerdings ist hier die maximale Eindringtiefe auch deutlich geringer (Abb. 74).



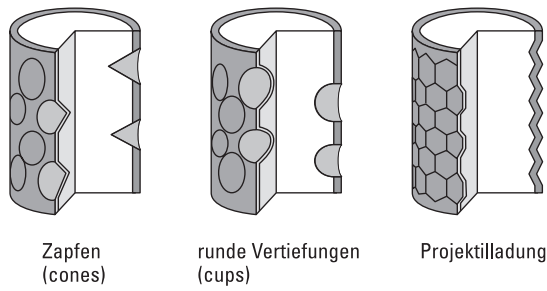
**Abb. 73** Schematische Darstellung einer projektilbildenden Ladung (ECP). [Diese Abbildung wurde in leicht veränderter Form nach einer Vorlage von Herrn Prof. Dr. Manfred Held und mit dessen freundlicher Genehmigung erstellt.]



**Abb. 74** Abhängigkeit der Eindringtiefe (Penetration) vom Standoff-Abstand bei Hohlladungen (shaped charges) und projektilbildenden Ladungen (explosively formed projectiles). [Diese Abbildung wurde in leicht veränderter Form nach einer Vorlage von Herrn Prof. Dr. Manfred Held und mit dessen freundlicher Genehmigung erstellt.]

Eine Besonderheit der Hohl- bzw. projektilbildenden Ladungen stellen die so genannten **fragmentierenden Gefechtsköpfe** (fragmenting warhaeds) dar. Hier werden viele kleine projektilbildenden Ladungen in Form von Zapfen (cones) oder mehr runden Vertiefungen (cups) zu einer Multi-Projektil-Ladung in einem Gefechtskopf vereint (Abb. 75). Solche Gefechtsköpfe lassen sich beispielsweise gut gegen Ziele in der Luft einsetzen.

Eine andere Möglichkeit tief in ein Ziel einzudringen (Penetration) oder dieses zu Durchdringen (Perforation) stellen die sogenannten **KE-Geschosse** dar. KE steht für „kinetische Energie“ und bedeutet, dass in diesem Fall das Ein- oder Durchdringen der (Metall-) Geschosse alleine aufgrund ihrer hohen kinetischen Energie ( $T = 1/2 m v^2$ ) erfolgt. Dies bedeutet, dass die Masse und die Geschwindigkeit maximal sein sollen. Die Bernoulli-Gleichung gibt hierbei den Zusammenhang zwischen der Eindringtiefe  $P$  (penetration depth) und der Geschosslänge  $L$  in Abhän-



**Abb. 75** Schematische Darstellung einer Multiprojektil-Ladung. [Diese Abbildung wurde in leicht veränderter Form nach einer Vorlage von Herrn Prof. Dr. Manfred Held und mit dessen freundlicher Genehmigung erstellt.]

gigkeit von der Dichte beider Materialien wieder, wobei  $\rho_P$  die Dichte des Penetrators (Geschoß) und  $\rho_T$  die Dichte des Ziels (Target) ist:

$$P \sim L \sqrt{\frac{\rho_P}{\rho_T}}$$

Die Proportionalitätskonstante  $\eta$  ist abhängig von der Geschwindigkeit des Penetrators und beträgt bei üblichen Geschwindigkeiten von  $1600 \text{ m s}^{-1}$  etwa 0.66. Wir können also schreiben:

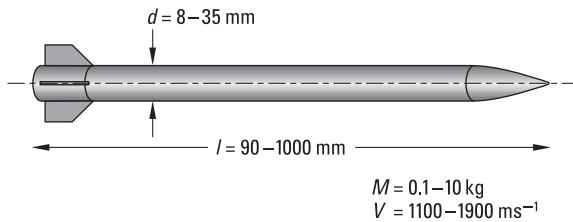
$$P = \eta L \sqrt{\frac{\rho_P}{\rho_T}} = 0.66 \times L \sqrt{\frac{\rho_P}{\rho_T}} \quad (\text{für } v_P = 1600 \text{ m s}^{-1}).$$

Da die Dichte des Ziels vorgegeben ist und normalerweise  $7.85 \text{ g cm}^{-3}$  (waffenüblicher Stahl) beträgt, kann man nur über die Geschwindigkeit des Penetrators bzw. dessen Dichte Einfluss auf die Eindringtiefe nehmen. Tabelle 38 zeigt die Eindringtiefe in Abhängigkeit vom verwendeten Penetrator-Material. Es wird leicht klar, warum aus strategischer Sicht Penetratoren aus sehr dichtem und pyrophorem angereichertem Uran vorteilhaft erscheinen.

Es sei noch darauf hingewiesen, dass die Penetratoren (besonders die langen) mit Schwanzflossen (tail fins) stabilisiert werden müssen, da sie sonst eher ins Trudeln

**Tab. 38** Penetrator-Eindringtiefe in Abhängigkeit von seiner Dichte bei einer Penetratorlänge von 80 cm und einer Geschwindigkeit von  $1600 \text{ m s}^{-1}$ .

Penetratormaterial	Penetratordichte / $\text{g cm}^{-3}$	Eindringtiefe / cm
Stahl	7.85	53
Wolfram	19.3	83
Uran (DU)	19.0	82
Tantal	16.7	77



**Abb. 76** Typische Abmessungen eines KE-Geschosses mit Flossenstabilisierung. [Diese Abbildung wurde in leicht veränderter Form nach einer Vorlage von Herrn Prof. Dr. Manfred Held und mit dessen freundlicher Genehmigung erstellt.]

geraten und nicht exakt mit einem Winkel von  $0^\circ$  aufschlagen (Abb. 76). (Anmerkung: Der NATO-Winkel ist definiert als der Winkel zwischen Penetrator-Flugbahn und der Normalen zur Aufprallfläche. Ein NATO-Winkel von  $0^\circ$  bedeutet, dass der Penetrator direkt senkrecht zur Zielebene einschlägt.)

Während eine relativ kleine Hohlladung (s. o.) keine große Abschussvorrichtung braucht und mit eigenem Antrieb relativ langsam das Ziel anfliegen kann (was sie etwas verwundbarer macht, als ein KE-Geschoss), braucht ein KE-Geschoss zum Erreichen seiner hohen Geschwindigkeit eine relativ große und damit weniger mobile Abschusskanone. Demzufolge können Hohlladungen auch gut von mobilen Plattformen wie Hubschraubern abgeschossen werden.

## 7.2 Detonationsgeschwindigkeiten

Bei der Diskussion der Hohlladungen haben wir gesehen, dass es bei diesen bei den Hauptladungen an sekundärem Explosivstoff auf besonders hohe Brisanz ankommt (s. auch Kap. 2.2). Hierbei ist die Brisanz das Produkt aus der Ladedichte  $\rho$ , der Detonationsgeschwindigkeit  $D$  und der spezifischen Energie  $F$ :

$$\text{Brisanz: } B = \rho F D$$

Die spezifische Energie eines Explosivstoffes ( $F$ ) wiederum ist die maximale theoretisch erreichbare Arbeitsleistung pro Kilogramm gemäß der allgemeinen Zustandsgleichung für Gase ( $p_e$  ist hierbei der durch die Detonation aufgebaute Druck, nicht der Detonationsdruck  $p_{C-J}$ ):

$$\text{spezifische Energie: } F = p_e V = n R T$$

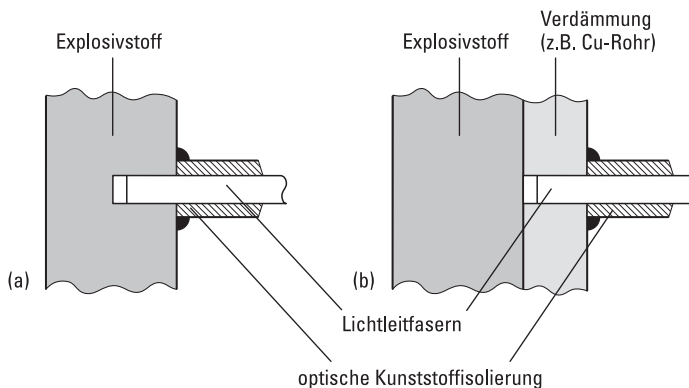
Wir sehen also, dass bei Hauptladungen für Hohlladungen ganz besonders die Ladedichte und die Detonationsgeschwindigkeit des sekundären Explosivstoffes von Bedeutung sind.

In Kapitel 4.2.2 haben wir bereits Methoden zur theoretischen Berechnung des Detonationsdruckes und der Detonationsgeschwindigkeit kennengelernt. Wir wollen uns hier nun noch einige Gedanken zur experimentellen Bestimmung der Detonationsgeschwindigkeit machen.

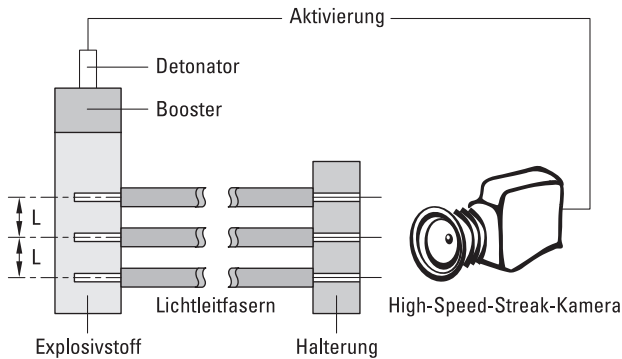
Grundsätzlich gibt es verschiedene Methoden, die Detonationsgeschwindigkeit, d.h. die Geschwindigkeit mit der sich die chemische Reaktionszone durch den Explosivstoff bewegt, experimentell zu bestimmen [38]. Die meisten Methoden nutzen hierbei aus, dass es sich bei einer Detonation um einen selbstleuchtenden (auto-luminous) Prozess handelt. Dies macht beispielsweise die Aufzeichnung des Fortschreitens einer Detonationsfront mit geeigneten Highspeed-Kameras möglich. Die Detonationsgeschwindigkeit kann dann aus der Abstands-Zeit-Kurve berechnet werden. Andere Methoden nutzen ebenfalls die mit einer Detonation verbundene Lichterscheinung aus, indem sie mit Hilfe von Lichtleitfasern nach Transformierung des optischen in ein elektrisches Signal durch eine schnelle Photodiode das Fortschreiten der Detonationsfront messen. Wir wollen hier etwas näher auf die Methode der Messung mit Hilfe optischer Lichtleitfasern eingehen.

Optische Lichtleitfasern sind nicht zuletzt ein sehr geeignetes Medium, um das Signal vom Ort der Detonation zur eigentlichen Aufzeichnungseinheit zu transportieren. Hierbei arbeiten bis zu 80 m lange Lichtleitkabel ohne Probleme. Normalerweise werden sehr flexible Fasern mit 1 mm Innendurchmesser und ca. 2,2 mm Außendurchmesser (Plastik-Überzug) benützt. Wenn der Explosivstoff nicht verdämmt ist, werden die Lichtleitfasern direkt in den Explosivstoff eingeführt, bei verdämmten Explosivstoffen wird die Lichtleitfaser genau bis zum Ende der inneren Oberfläche des (Stahl- oder Kunststoff-) Rohres eingeführt (Abb. 77).

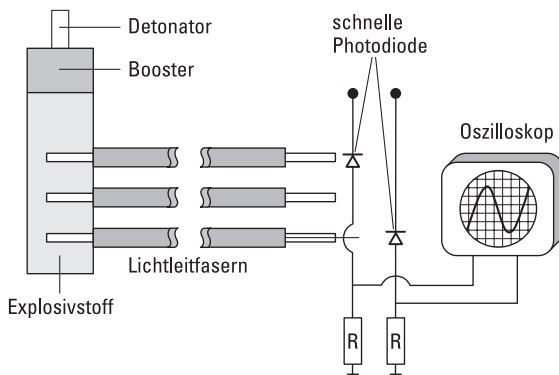
Am Ende der Lichtleitfasern kann entweder eine Highspeed-Streak-Kamera, ein schnelles Oszilloskop oder ein Multikanal-Analysator angeschlossen werden. Die Abbildungen 78 und 79 zeigen den experimentellen Aufbau bei Verwendung einer Streak-Kamera und bzw. einer schnellen Photodiode mit angeschlossenem Oszilloskop.



**Abb. 77** Position einer Lichtleitfaser in einem unverdämmten (a) und verdämmten (b) Explosivstoff.



**Abb. 78** Schematischer Aufbau zur Bestimmung der Detonationsgeschwindigkeit mit Hilfe der Methode optischer Lichtleitfasern und einer Highspeed-Streak-Kamera.



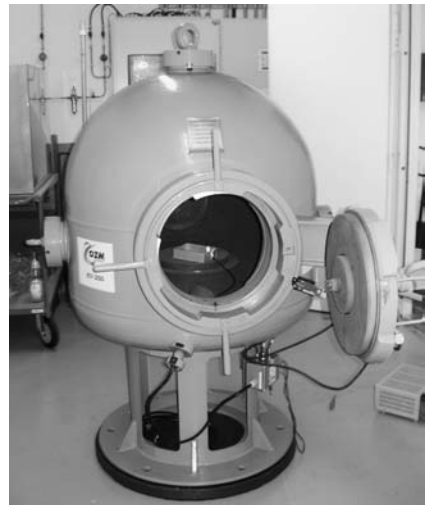
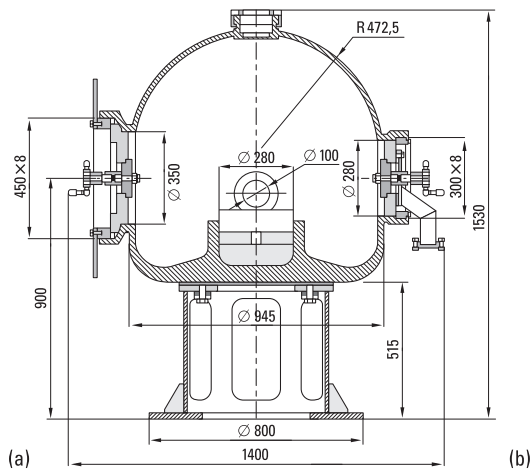
**Abb. 79** Schematischer Aufbau zur Bestimmung der Detonationsgeschwindigkeit mit Hilfe der Methode optischer Lichtleitfasern und einer schnellen Photodiode bzw. eines Oszilloskops.

Die zweite Methode der Konvertierung des optischen Signals mittels einer schnellen Photodiode hat eine Ansprechzeit von 10 ns. Das elektrische Signal kann jetzt durch ein Oszilloskop (Abb. 79) oder, heute häufiger, mit Hilfe eines Multikanal-Analysators aufgezeichnet werden (Abb. 80).

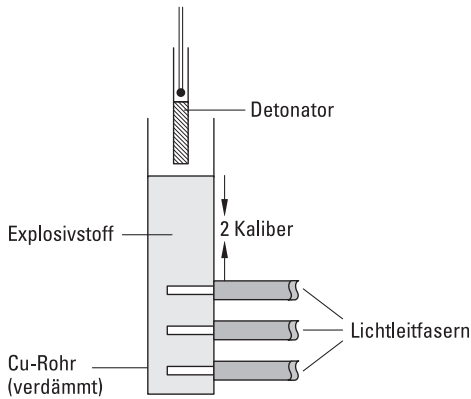
Zur Durchführung von Messungen der Detonationsgeschwindigkeit im chemischen Labor empfiehlt es sich auch, die Messungen in einer speziell dafür ausgelegten Detonationskammer durchzuführen (s. Abb. 81). Zur praktischen Durchführung wird der zu untersuchende Explosivstoff in ein Metall- (Kupfer-) oder Kunststoff-Rohr gefüllt, welches mindestens zwei, besser aber mehr Bohrungen in definierten Abständen (ca. 2.5 cm) aufweist. Hierdurch wird gewährleistet, dass man einen Mittelwert der verschiedenen im  $\mu\text{s}$ -Bereich zwischen zwei benachbarten optischen Fasern auftretenden Signale bekommt. Ein experimenteller Aufbau zur



**Abb. 80** Aufzeichnung der Detonationsgeschwindigkeit (VOD, velocity of detonation) mit einem Multikanal-Analysator.



**Abb. 81** Schematischer Aufbau (a) und Foto (b) einer KV-250-Detonationskammer.



**Abb. 82** Schematischer Aufbau eines Tests zur Bestimmung der Detonationsgeschwindigkeit.



**Abb. 83** Typischer Aufbau zur einfachen Messung der Detonationsgeschwindigkeit mit der Lichtleitfaser-Methode.

Messung der Detonationsgeschwindigkeit ist in Abbildungen 82 und 83 zu sehen. Wichtig bei der experimentellen Durchführung ist, dass man auf folgendes achtet:

1. Die Dichte der Hauptladung im Rohr muss genau bekannt sein.
2. Man darf kein im Durchmesser zu dünnes Rohr verwenden (s. Kap. 3, Abb. 48). Während für viele sekundäre Explosivstoffe 2.5 cm ein „guter“ Rohrdurchmesser ist, reichen oft deutlich geringere Durchmesser von 5 mm für primäre Explosivstoffe. Auf jeden Fall sollten Messungen bei verschiedenen Durchmessern ge-



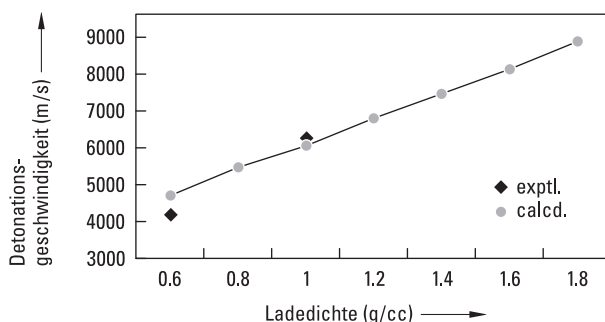
macht werden, bis mit steigendem Rohrdurchmesser „Konvergenz“ der Detonationsgeschwindigkeit auftritt.

3. Die erste Lichtleitfaser darf nicht dichter als einen, besser zwei Kaliber entfernt vom Detonator positioniert werden, damit sich die Detonationswelle stabilisieren kann.

Zur Illustration zeigen Tabelle 39 und Abbildung 84 die experimentellen (Lichtleitfaser-Multikanal-Analysator-Methode) und theoretisch berechneten (EXPLO5, s. Kap. 4.2.2) Detonationsgeschwindigkeiten eines neu entwickelten Explosivstoffes (NG-A) in Abhängigkeit von dessen Ladungsdichte. Die gute Übereinstimmung spricht sowohl für die Qualität der experimentellen Präzisionsmessung (Zeitgenauigkeit:  $\pm 0.1 \mu\text{s}$ , Genauigkeit der Detonationsgeschwindigkeit:  $\pm 0.2\%$ , maximal messbare Detonationsgeschwindigkeit:  $10\,000 \text{ m s}^{-1}$ ) als auch für die Güte, mit der man Detonationsparameter theoretisch berechnen kann.

**Tab. 39** Gemessene und berechnete Detonationsgeschwindigkeit von NG-A in Abhängigkeit von seiner Ladedichte.

Ladedichte / $\text{g cm}^{-3}$	$D / \text{m s}^{-1}$ (gemessen)	$D / \text{m s}^{-1}$ (berechnet)
0.61	4181	4812
1.00	6250	6257



**Abb. 84** Gemessene (exptl.) und berechnete (calcd.) Detonationsgeschwindigkeit von NG-A in Abhängigkeit von seiner Ladedichte.

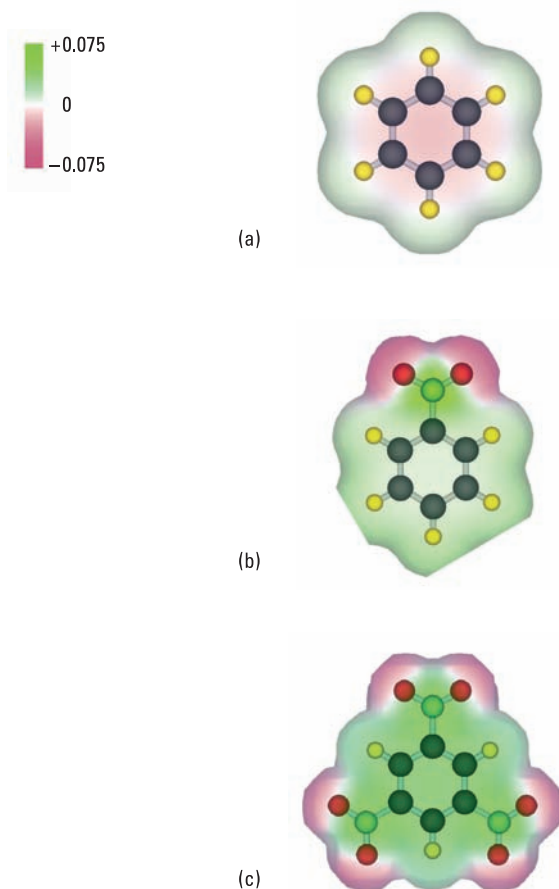
## 8 Korrelation von elektrostatischen Potentialen mit der Schlagempfindlichkeit

In den Kapiteln 4.2.2 und 4.2.3 haben wir gesehen, dass es oft möglich ist, Leistungs- (Performance-) Parameter quantenchemisch vorherzusagen, ohne auf experimentelle Daten angewiesen zu sein. Es gibt aber auch ein großes Bestreben, nicht nur die Leistungs- sondern auch Sensitivitätsparameter (möglichst auf quantenchemischer ab initio oder DFT Basis) theoretisch vorhersagen zu können, speziell um die Empfindlichkeiten neu zu synthetisierender Moleküle vorher abschätzen zu können und somit auf die Darstellung zu sensibler Moleküle zu verzichten, da diese ohnehin wenig Chancen hätten, jeweils als energetische Materialien eingesetzt werden zu können. Nicht zuletzt solche Sensitivitäts-Vorhersagen helfen, die Sicherheit bei der Handhabung zu erhöhen und finanzielle Mittel für die Synthese gezielter einsetzen zu können. Im Vergleich zu Computerberechnungen ist die Synthese im chemischen Labor eine ungleich viel aufwändigere und damit wesentlich teurere Methode. Wie in Kapitel 6.1 diskutiert, zählt die Schlagempfindlichkeit zu den ganz wichtigen Kenngrößen bei der Abschätzung der Empfindlichkeit von hochenergetischen Verbindungen. Wir wollen hier noch einmal wiederholen, dass, obwohl es sich bei dem Fallhammerverfahren zur Bestimmung der Schlagempfindlichkeit um eine mechanische Methode handelt, die Initiierung höchstwahrscheinlich auch hier durch Hotspots, also thermisch erfolgt. Es ist vor allem Arbeiten von Peter Politzer, Jane Murray und Betsy Rice zu verdanken [39–44], dass man erkannt hat, dass für kovalent gebaute Moleküle das elektrostatische Potential (ESP) eines isolierten Moleküls mit den Materialeigenschaften der Verbindung in der kondensierten Phase korreliert werden kann.

Das elektrostatische Potential  $V(r)$  auf einer bestimmten Molekül-Hyperfläche (normalerweise  $0.001 \text{ e Bohr}^{-3}$ -Fläche) ist wie folgt definiert:

$$V(r) = \sum_i \frac{Z_i}{|R_i - r|} - \int \frac{\rho(r')}{|r' - r|} dr'$$

Hierbei sind  $Z_i$  und  $R_i$  die Ladung und Koordinaten (Position) des Atoms  $i$  und  $\rho(r)$  die Elektronendichte. Das elektrostatische Potential kann zwar aus Röntgenbeugungsuntersuchungen erhalten werden, wird aber meist auf der Basis von quantenchemischen Rechnungen erhalten. Regionen, in denen das ESP positiv ist, sind verarmt an Elektronen und ihre Elektronendichte ist gering in diesem Bereich. Umgekehrt sind Regionen mit negativem Potential elektronenreich und besitzen eine höhere Elektronendichte. Die relative Stärke und die Ausdehnung von Regio-



**Abb. 85** Elektrostatische Potentiale für Benzol (a), Nitrobenzol (b) und Trinitrobenzol (c) auf der  $0.001 \text{ Elektronen Bohr}^{-3}$  Hyperfläche mit dem Farbcode von  $+0.075 \text{ a.u.}$  (grün) bis  $-0.075 \text{ a.u.}$  (rot).

nen positiven und negativen Potentials auf einer bestimmten Hyperfläche eines Moleküls sind von entscheidender Bedeutung für die Schlagempfindlichkeit dieser Verbindung. Wir wollen im Folgenden immer die  $0.001 \text{ Elektronen Bohr}^{-3}$  Hyperfläche betrachten. Für „typische“, nicht-schlagempfindliche organische Moleküle sind die Bereiche negativen Potentials kleiner aber deutlich stärker als die positiven. Im Gegensatz hierzu ist bei schlagempfindlichen Verbindungen der Bereich positiven Potentials zwar immer noch größer, jetzt aber auch gleich stark oder stärker als der negative Bereich (Abb. 85). Politzer und Rice konnten nun zeigen, dass die Schlagempfindlichkeit als Funktion dieses anomalen Verhaltens beschrieben werden kann. Abbildung 85 zeigt die berechneten elektrostatischen Potentiale von Benzol, Nitrobenzol (beide nicht empfindlich) und Trinitrobenzol (schlagempfindlich). Qualitativ kann man auch sagen, dass je ungleichmäßiger die Elektronendichte

**Tab. 40** Umrechnung von  $h_{50\%}$ -Werten in die konforme Schlagempfindlichkeit in J.

Verbindung	$h_{50\%}$ / cm	Schlagempfindlichkeit/J
PETN	13	3
RDX	28	7
HMX	32	8
HNS	54	13
FOX-7	126	31
NTO	291	71

verteilt ist (unter Vernachlässigung von Extremwerten durch Ladungen über Atome der Elektronen-schiebenden oder -ziehenden Substituenten) desto empfindlicher wird eine Verbindung sich verhalten. Darüber hinaus lässt sich feststellen, dass bei aromatischen Verbindungen (s. Abb. 85) die schlagempfindlicheren Spezies im Bereich über dem aromatischen Ring stärker an Elektronen verarmt sind (positiveres Potential) als die weniger empfindlichen. Es scheint allgemein zu gelten, dass schlagempfindlichere Verbindungen im Inneren ihrer Struktur deutlich elektronen-ärmer (positiveres Potential) sind als ihre nicht-empfindlichen Analoga. Auch oberhalb der C–NO<sub>2</sub>-Bindung besitzt das schlagempfindlichere Trinitrobenzol einen Bereich positiven Potentials.

Zusätzlich zu den qualitativen Aussagen (s. Abb. 85) sind auch Versuche unternommen worden, die Schlagempfindlichkeit, vor allem von den wichtigen Organo-Nitro-Verbindungen quantitativ vorherzusagen. Hierbei spielen das mittlere elektrostatische Potential  $V_{\text{Mid}}$  (kcal mol<sup>-1</sup>) am „Mittelpunkt“ der C–N-Bindung, bzw. das für alle C–N-Bindungen im Molekül gemittelte Potential  $V_{\text{Mid}}^*$  (kcal mol<sup>-1</sup>) eine wesentliche Rolle:

$$V_{\text{Mid}} = \frac{Q_{\text{C}}}{0.5 R} + \frac{Q_{\text{N}}}{0.5 R}$$

$$V_{\text{Mid}}^* = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left( \frac{Q_{\text{C}}}{0.5 R} + \frac{Q_{\text{N}}}{0.5 R} \right)$$

Für Organo-Nitro-Verbindungen wurde von Rice et al. [44] beispielsweise die folgende Korrelation zwischen  $V_{\text{Mid}}^*$  und dem (im Amerikanischen weit verbreiteten)  $h_{50\%}$ -Wert vorgeschlagen:

$$h_{50\%} = y_0 + a \exp. (-b V_{\text{Mid}}^*) + c V_{\text{Mid}}^*$$

Der  $h_{50\%}$ -Wert korreliert direkt zur Schlagempfindlichkeit und gibt die Fallhöhe in cm an, bei der 50 % der Proben bei einer Masse von 2.5 kg im Fallhammer-Test explodieren (Tab. 40). In obiger Gleichung sind  $y_0$ ,  $a$ ,  $b$  und  $c$  Konstanten mit den folgenden Werten:

$$a = 18922.7503 \text{ cm},$$

$$b = 0.0879 \text{ kcal mol}^{-1},$$

$$c = -0.3675 \text{ cm kcal}^{-1} \text{ mol}^{-1},$$

$$y_0 = 63.6485 \text{ cm}.$$

Auf dieser Basis sollte es möglich sein, auch für andere Verbindungsklassen ähnliche Korrelationen zu erstellen, um die Schlagempfindlichkeit möglichst halb-quantitativ vorhersagen zu können.

# 9 Design neuer energetischer Materialien

## 9.1 Klassifizierung

Wie wir bereits diskutiert haben, soll es sich bei sekundären Explosivstoffen (oder High Explosives) um homogene Substanzen handeln. Diese können prinzipiell sowohl kovalenter oder ionischer Natur sein. Wichtig ist aber, dass Oxidator und Brennstoff (Fuel) in *einem* Molekül vereint vorliegen. Dies ist beispielsweise beim TNT der Fall. Hier stellen die drei Nitrogruppen den Oxidator dar, und das C–H-Gerüst den Brennstoff. Man sagt, dass dieses Molekül zur Gruppe der Oxidation des C-Gerüsts bzw. zur „**oxidation of the molecule back-bone**“-Gruppe gehört (Tab. 41).

Im TNT-Molekül betragen alle Winkel an den C-Atomen annähernd 120° (C<sub>6</sub>-Ring) bzw. 109° (CH<sub>3</sub>-Gruppe) und entsprechen somit nahezu idealen Winkeln für eine sp<sup>2</sup>- bzw. sp<sup>3</sup>-Hybridisierung. Wenn man jetzt zu einem gespannten Ring oder zu käfigartigen Strukturen wie z. B. im CL-20 übergeht, wird der Energiegehalt des betreffenden Moleküls durch die Ring- oder **Käfigspannung** noch weiter erhöht. Demzufolge wird beim explosiven Zerfall in CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O und N<sub>2</sub> mehr Energie frei als in einem nicht-gespannten System (Tab. 41).

Prinzipiell können Verbindungen der beiden oben besprochenen Klassen (oxidation of the molecule back-bone; Ring- und Käfigspannung) sowohl exotherme wie endotherme Verbindungen sein. Ein Beispiel für ersteres ist wieder TNT mit  $\Delta_f H^\circ = -295.5 \text{ kJ kg}^{-1}$ , während RDX eine positive Standardbildungsenthalpie von  $\Delta_f H^\circ = +299.7 \text{ kJ kg}^{-1}$  aufweist.

Eine dritte Klasse von hochenergetischen Verbindungen ist immer endotherm und wird als Klasse der **stickstoffreichen Moleküle** bezeichnet (Tab. 41). Warum gerade stickstoffreiche Moleküle als hochenergetische Verbindungen so interessant sind, wollen wir uns im Folgenden etwas näher ansehen.

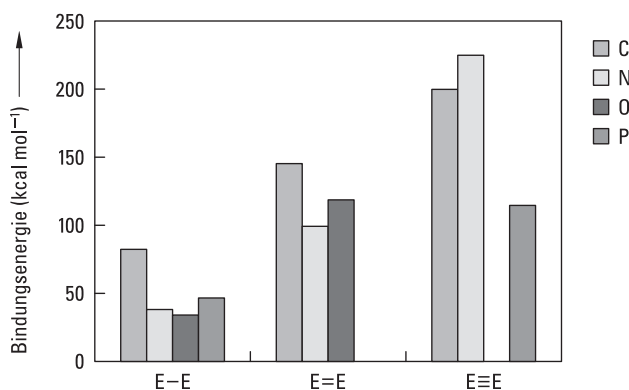
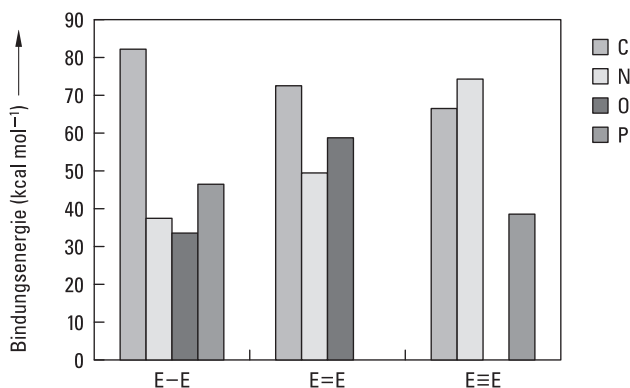
Betrachten wir zuerst die Bindungsenergien für typische C–C-, N–N- und O–O-Einfach-, -Doppel- und -Dreifach-Bindungen, so sehen wir, dass die Bindungen von der Einfach- über die Doppel- hin zur Dreifachbindung stärker werden, was nicht überrascht (Abb. 86).

Viel entscheidender aber ist die Frage, ob eine Element-Element-Doppelbindung doppelt so stabil ist wie eine Einfachbindung bzw. ob eine Dreifachbindung dreimal so stabil ist wie eine Einfachbindung. Dies bedeutet, dass wir die Bindungsenergie pro Zweielektronenbindung mitteln müssen. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 87 wiedergegeben.

Wir sehen jetzt, dass das Element Stickstoff dahingehend einzigartig ist, weil die Bindungsenergie pro Zweielektronenbindung von der Einfach- über die Doppel-

**Tab. 41** Übersicht über verschiedene Ansätze zum Design hochenergetischer Verbindungen.

Typ	Beispiel	Anmerkung	Struktur
Oxidation des C-Gerüsts, oxidation of the molecule back-bone	TNT, PETN, RDX	Verbindungen können exotherm oder endotherm sein, Verbindungen können kovalent oder ionisch sein	Abb. 3
Ring- bzw. Käfigspannung	CL-20, ONC	meist endotherm, meist kovalent	Abb. 6
stickstoffreiche Moleküle	TAGzT, Hy-At	immer endotherm, Verbindungen können kovalent oder ionisch sein	Abb. 21

**Abb. 86** Bindungsenergien für C—C-, N—N-, O—O- und P—P-Einfach-, -Doppel- und -Dreifach-Bindungen (in kcal mol<sup>-1</sup>).**Abb. 87** Gemittelte Element-Element Bindungsenergien je Zweielektronenbindung (in kcal mol<sup>-1</sup>).

bis hin zur Dreifachbindung ständig zunimmt. Die überraschend enorm hohe Bindungsenergie der  $\text{N}\equiv\text{N}$ -Dreifachbindung ist dafür verantwortlich, dass alle sehr stickstoffreichen und Polystickstoff-Verbindungen stark exotherm zu  $\text{N}_2$  zerfallen. Wir sehen ferner, dass beim Kohlenstoff Einfachbindungen gegenüber Doppel- oder Dreifachbindungen bevorzugt sind, während es beim Stickstoff genau umgekehrt ist. So kann (zumindest thermodynamisch betrachtet) Acetylen  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$  exotherm zu Benzol trimerisieren, während  $\text{N}\equiv\text{N}$  thermodynamisch nie zu  $\text{N}_x$  ( $x = 4, 6, 8$ ) oligomerisieren oder polymerisieren wird. Die Gründe für die besondere Stabilität der  $\text{N}\equiv\text{N}$ -Dreifachbindung (auch im Vergleich zum Kohlenstoff) können einerseits in der geringeren Größe des N-Atoms (bessere Überlappung) gegenüber dem C-Atom gesehen werden (Kovalenz-Radien:  $\text{N} = 0.70 \text{ \AA}$ ,  $\text{C} = 0.77 \text{ \AA}$ ), andererseits in der unterschiedlichen Hybridisierung von N und C im  $\text{N}_2$  bzw.  $\text{HCCH}$ , wobei die  $\text{N}-\text{N}$   $\sigma$ -Bindung im  $\text{N}_2$  einen deutlich höheren p-Charakter aufweist als die  $\text{C}-\text{C}$ -Bindung im Acetylen:

$\text{N}\equiv\text{N}$ :	$\sigma\text{-LP}(\text{N})$	64 % s	36 % p
	$\sigma\text{-(N-N)}$	34 % s	66 % p
$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	$\sigma(\text{C}-\text{C})$	49 % s	51 % p
	$\sigma(\text{C}-\text{H})\text{C}$	45 % s	55 % p
	H	100 % s	

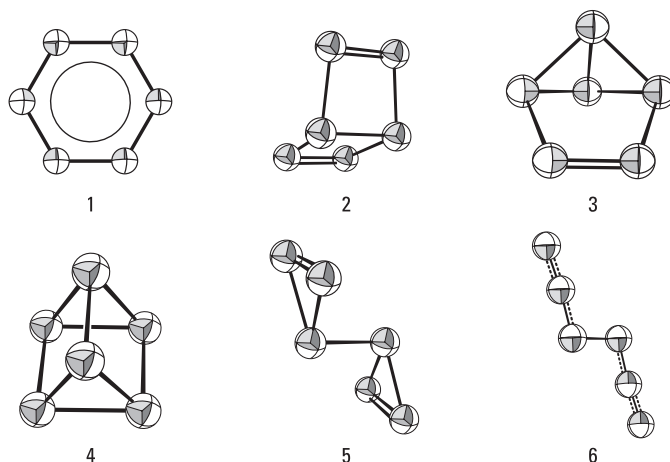
Besonders günstig erscheint, dass beim Stickstoff der große Sprung in den gemittelten 2-Elektronen-Bindungsenergien zwischen der Doppel- und der Dreifachbindung auftritt. Dies bedeutet dass, wenn es uns gelingt neue energetische Substanzen zu entwickeln, die einen sehr hohen Stickstoffgehalt haben ( $\text{N} > 60\%$ ) und bei denen die  $\text{N}-\text{N}$ -Bindungsordnung kleiner oder etwa 2 ist, wir viel Energie (für Explosionen, Raketenantriebe) freisetzen können, wenn diese zu molekularem Distickstoff zerfallen.

## 9.2 Polystickstoff-Verbindungen

Ganz besonders interessant wäre es natürlich auch, Polystickstoff-Verbindungen mit in die Betrachtung einzubeziehen (100% N). Allerdings ist bis heute keine weitere Modifikation des Stickstoffs außer  $\text{N}_2$  bekannt, die unter Normalbedingungen (1 atm, 298 K) in der kondensierten Phase auch nur metastabil wäre.

In den letzten Jahren ist allerdings die theoretische und auch experimentelle Suche nach weiteren, energiereicheren Formen des Stickstoffs intensiviert worden. Neben rein theoretischem Interesse besticht besonders die potentielle Möglichkeit des Einsatzes von metastabilen  $\text{N}_x$ -Formen als hochenergetische Materialien, bei deren Zersetzung nichts weiter als heiße Luft (heißer Distickstoff) entstehen sollte. Allgemein zeigen Berechnungen, dass die Zersetzung hochenergetischer Formen des Stickstoffs zu  $\text{N}_2$  Energien von über  $10 \text{ kJ g}^{-1}$  liefern sollte, was den derzeitigen





**Abb. 88** Strukturen sechs verschiedener  $N_6$ -Isomere [45–46].

Stand bezüglich der Energiefreisetzung pro Gramm kondensierter Materie eines Treibstoffes oder Explosivstoffes bei weitem übertrifft. Einige der Stickstoff-Formen, die wir im Folgenden betrachten möchten, wurden bereits als vibratorisch stabile, thermodynamisch metastabile  $N_x$ -Moleküle identifiziert. Besonderes Interesse verdient in diesem Zusammenhang das  $N_6$ -Molekül, welches bisher der Gegenstand der intensivsten theoretischen Untersuchungen war. Das Stickstofftriazid-Molekül,  $N(N_3)_3$ , ist ebenfalls theoretisch berechnet und seine Darstellung versucht worden, bei der allerdings lediglich die Freisetzung von fünf Äquivalenten  $N_2$  und großen Energiemengen beobachtet werden konnte. Die sechs wichtigsten denkbaren Strukturen von  $N_6$  sind in Abbildung 88 zusammengestellt, Tabelle 42 zeigt eine Gegenüberstellung der  $N_6$ -Moleküle im Vergleich zu einigen bekannten, isoelektronischen organischen CH-Verbindungen. Von den verschiedenen  $N_6$ -Strukturen (1–6) haben fünf (1–5) klassische Analoga in der organischen Chemie, wobei aber nur die  $N_6$ -Analoga 2, 3 und 4 stabile Minimumstrukturen repräsentieren. Die Diazid-Struktur 6 besitzt als einzige kein klassisches Analogon in der organischen Chemie und stellt einen Übergangszustand dar.

Da nur die Isomere 2, 3 und 4 stabile Minima besitzen, wollen wir uns in der folgenden Diskussion auf sie beschränken. Struktur 3 besitzt eine bereits weitgehend vorgebildete  $N_2$ -Einheit ( $N1-N2$ ) und tiefergehende Studien zeigen, dass diese Verbindung daher kinetisch nicht genügend stabilisiert ist, um von praktischem Interesse zu sein. Die relativen Energien von 2 und 4 liegen 1037 und 1384  $\text{kJ mol}^{-1}$  oberhalb der von  $N_2$ . Diese Werte entsprechen spezifischen Energien von 14 und 19  $\text{kJ g}^{-1}$ . Solche Energien metastabiler Moleküle sind beachtenswert hoch, wenn man sich vor Augen führt, dass heute eingesetzte Hochleistungssprengstoffe typische Werte von 6  $\text{kJ g}^{-1}$  besitzen.

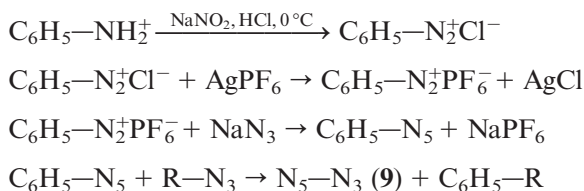
Beide Moleküle 2 und 4 besitzen darüber hinaus relativ hohe Werte für die niedrigst-frequente Normalschwingung, die um etwa  $450 \text{ cm}^{-1}$  liegen. Dieser Wert deu-

**Tab. 42** Zusammenstellung von N<sub>6</sub>-Isomeren und deren isoelektronischen organischen CH-Verbindungen [45–46].

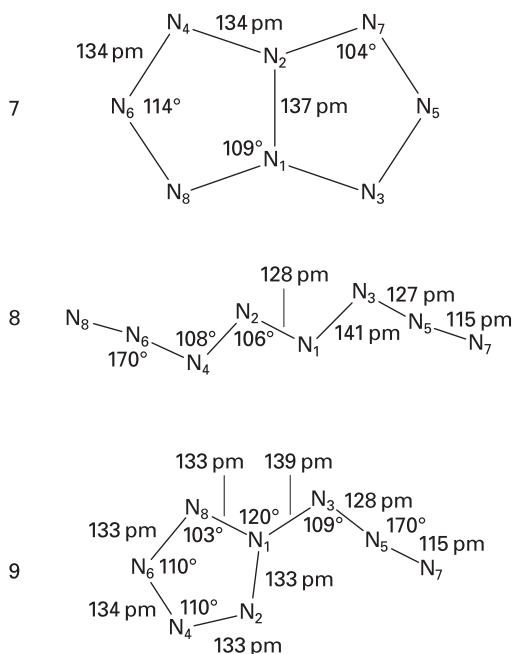
N <sub>6</sub> -Form (s. Abb. 70)	Punktgruppe	Stabilität	rel. Energie (in kJ mol <sup>-1</sup> )	CH-Analogon	Punktgruppe
<b>1</b>	D <sub>6h</sub>	instabil	899	Benzol	D <sub>6h</sub>
<b>2</b>	C <sub>2v</sub>	stabil	1037	Dewar-Benzol	C <sub>2v</sub>
<b>3</b>	C <sub>2v</sub>	stabil	890	Benzvalene	C <sub>2v</sub>
<b>4</b>	D <sub>3h</sub>	stabil	1384	Prisman	D <sub>3h</sub>
<b>5a</b>	C <sub>2h</sub>	Übergangszustand	1020	Bicyclopropen	C <sub>2h</sub>
<b>5b</b>	C <sub>2v</sub>	Übergangszustand	1041	Bicyclopropen	C <sub>2v</sub>
<b>6a</b>	C <sub>1</sub>	Übergangszustand	769	—	—
<b>6b</b>	C <sub>2</sub>	Übergangszustand	769	—	—
N <sub>2</sub>	D <sub>∞h</sub>	stabil	0	Acetylen	D <sub>∞h</sub>

tet darauf hin, dass die Strukturen dieser beiden Isomere relativ starr sind und die thermodynamisch sehr begünstigte Zerfallsreaktion (s. o.) zu N<sub>2</sub> kinetisch (vibratorisch) eine signifikante Aktivierungsenergie besitzen sollte. Damit können wir zusammenfassen, dass die N<sub>6</sub>-Analoge zum Dewar-Benzol (**2**) und zum Prisman (**4**) die geeignetsten Kandidaten aus dieser Familie für reale hochenergetische Materialien darstellen sollten. Struktur **4** erscheint präparativ am Erfolg versprechendsten, da die unimolekulare Dissoziation in drei N<sub>2</sub>-Moleküle symmetrieverboten ist (4 + 4 + 4) und eine erhebliche Aktivierungsenergie aufweisen wird.

Ebenfalls auf der Basis von quantenmechanischen Rechnungen konnte kürzlich gezeigt werden, dass Azidopentazol (**9**, Abb. 89) vermutlich das globale Minimum auf der N<sub>8</sub>-Energiehyperfläche darstellt. Azidopentazol besitzt eine signifikante Energiebarriere bezüglich der Ringschlussreaktion (**9** → **7**) und man kann erwarten, dass Azidopentazol stabil ist auch im Hinblick auf eine Cycloreversion. Damit repräsentiert Azidopentazol wahrscheinlich nicht nur das globale Minimum auf der N<sub>8</sub>-Energiehyperfläche, sondern sollte auch synthetisch ein realistisches Ziel sein. Wie könnte man also versuchen, Azidopentazol herzustellen? Der vermutlich Erfolg versprechendste Weg könnte der einer Umsetzung von Phenylpentazol (aus dem entsprechenden Diazonium-Salz und Azid-Ionen) mit einer kovalenten Azidverbindung sein. Die Strukturen und relativen Energien der drei wahrscheinlichsten N<sub>8</sub>-Isomere sind in Abbildung 89 und Tabelle 43 zusammengestellt.



Es ist interessant, an dieser Stelle anzumerken, dass Polystickstoff-Verbindungen nicht nur als Explosivstoffe, sondern auch als potentielle Raketentreibstoffe von



**Abb. 89** Strukturen von drei verschiedenen  $N_8$ -Isomeren (7–9).

**Tab. 43** Zusammenstellung von  $N_8$ -Isomeren.

$N_8$ -Isomer	Punktgruppe	Stabilität	rel. Energie (in $\text{kJ mol}^{-1}$ )
Pentalen-Biszyklus (7)	$D_{2h}$	stabil	245.1
$N_8$ -Kette (8)	$C_s$	stabil	246.9
Azidopentazol (9)	$C_s$	stabil	229.7
$N_2$	$D_{\infty h}$	stabil	0.0

größtem Interesse sind. Beispielsweise wurden für  $N_4(T_d)$  ein spezifischer Impuls von 408 s und eine Brennkammertemperatur von 7500 K abgeschätzt (für  $N_8$  sogar ein  $I_{sp}$  von 500 s). Da erfahrungsgemäß eine Steigerung des spezifischen Impulses um 20 s eine Verdoppelung der Nutzlast (payload) mit sich bringt, wäre dies ein gewaltiger Fortschritt. Darüber hinaus sind Polystickstoff-Verbindungen aufgrund ihres signaturfreien Abbrands auch für taktische Raketen von größtem Interesse.

Obwohl es bis heute zwar einige sehr stickstoffreiche Verbindungen gibt, gibt es keine All- oder Polystickstoff-Verbindungen. Dennoch sind die (berechneten) Vorteile dieser Verbindungsklasse im Folgenden einmal zusammengestellt:

- nur gasförmige Reaktionsprodukte ( $N_2$ ),
- große positive Standardbildungsenthalpien ( $\Delta_f H^\circ$ ),
- hohe Antriebs- bzw. Explosiv-Kraft,

- sehr hoher spezifischer Impuls (200 % > als der von Hydrazin),
- sehr hohe (adiabatisch berechnete) Reaktionstemperatur (bis zu 7500 K),
- rauchfreie Verbrennung,
- minimale Signatur einer Rakete,
- geringe Erosion von Rohrwaffen (keine Bildung von Eisencarbid).

In den letzten Jahrzehnten ist es gelungen, statische Drücke bei der Materialsynthese und -untersuchung um mehr als einen Faktor von 50 zu steigern. Nun ist ein Druckbereich zugänglich, der noch vor einiger Zeit unvorstellbar war. Dieser Entwicklungsschub wird durch den großen Fortschritt, den die Diamantzellentechnik gemacht hat, ermöglicht. Der Druck im Zentrum der Erde beträgt etwa 350 000 bar = 3 500 kbar = 3.5 Mbar. Der höchste Druck, der bisher mit einer Diamantzelle erreicht wurde, liegt bei 5.5 Mbar. Es wird angenommen, dass der Höchstdruck, der in dieser Technik erreichbar ist, etwa 7.5 Mbar beträgt. Bei diesem Druck beginnt die Metallisierung von Diamant, die mit einer großen Volumenabnahme verbunden ist, so dass dann die verwendeten Diamanten bersten. Die Änderung der inneren Energie ( $U$ ) eines Stoffes hängt von den Zustandsvariablen Temperatur ( $T$ ) und Druck ( $p$ ) ab:

$$\Delta U = T \Delta S - p \Delta V$$

Mit dem temperaturabhängigen Term  $T \Delta S$  lässt sich der Aggregatzustand ändern, z. B. beim Schmelzen oder Verdampfen. Doch der druckabhängige Term  $p \Delta V$  ist dominanter, weil der Druck in viel stärkerem Maße gesteigert werden kann als die Temperatur. Tabelle 44 fasst die Effekte zusammen, die für einen Stoff erzielt werden können, der eine Volumenabnahme von  $\Delta V = 20 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  zeigt und bei dem der angelegte statische Druck von 5 000 bar über 50 000 bar bis zu 500 000 bar gesteigert wird.

**Tab. 44** Korrelation von angelegtem Druck und Materialveränderungen.

$p/\text{bar}$	$p \Delta V/\text{kcal mol}^{-1}$	Effekte
5 000	2	Zusammendrücken der Stoffe
50 000	20	Verbiegen von Bindungen
500 000	200	Erzeugen neuer Bindungen mit neuen elektronischen Zuständen

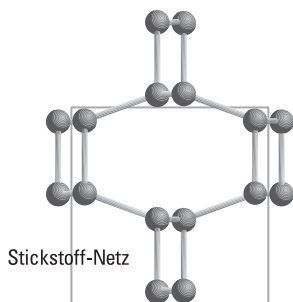
Das Anlegen statischer Drücke von 5 000 und 50 000 bar hat relativ kleine Effekte wie das Zusammendrücken der Stoffe und das Verbiegen von Bindungen zur Folge. Diese Effekte können auch durch Veränderung der Temperatur bei 1 bar erzielt werden. Wenn der angelegte Druck jedoch 500 000 bar erreicht, wird ein völlig neues Gebiet erreicht: Es können alte Bindungen attackiert, neue Bindungen geschaffen und neue elektronische Zustände besetzt werden, die eine drastische Änderung der physikalischen Eigenschaften bewirken.

Als ein Highlight sollen die Ergebnisse der Höchstdruck-Forschung an Stickstoff erwähnt werden. Wegen seiner Dreifachbindung ist das Distickstoff-Molekül  $\text{N}_2$  eines der stabilsten zweiatomigen Moleküle. Bei niedrigen Temperaturen und Drücken lässt sich Stickstoff kondensieren, aber dieser Feststoff enthält noch zweiatomige  $\text{N}_2$ -Moleküle und ist ein Isolator mit einer großen Bandlücke.

McMahan und LeSar haben 1985 vorausgesagt, dass die Dreifachbindung in molekularem Stickstoff unter höchstem Druck gebrochen werden kann, wobei ein Feststoff aus dreibindigen N-Atomen entstehen soll (Druck-Koordinations-Regel). Solche Strukturen existieren bei Normaldruck schon für die Elemente Phosphor, Arsen, Antimon und Bismuth. Der Transformationsdruck sollte für Stickstoff im Bereich zwischen 500 und 940 kbar liegen. Abschätzungen der Bindungsenergien ergeben für eine Einfachbindung etwa  $38 \text{ kcal mol}^{-1}$  und für eine Dreifachbindung  $226 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Das ergibt eine Differenz von  $188 \text{ kcal mol}^{-1}$ , und diese entspricht damit dem Wert von  $200 \text{ kcal mol}^{-1}$ , der in Tabelle 44 in der letzten Zeile angegeben ist.

Die Herstellung des dreibindigen Stickstoffs gelang 2004 Eremets et al. in einer Diamantzelle bei 1 150 000 bar und 2000 K [47–49]. Die kristallographischen Daten für dreibindigen Stickstoff sind: Gitterkonstante  $a = 3.4542(9) \text{ \AA}$ . Es ergibt sich eine Raumnetz-Struktur aus dreibindigen N-Atomen (Abb. 90). Der Bindungsabstand N—N beträgt bei 1.1 Mbar  $1.346 \text{ \AA}$ , der Bindungswinkel NNN  $108.8^\circ$ . Die Stickstoffatome bilden Schrauben dreibindiger Atome, die zu einem Raumnetz verbunden sind.

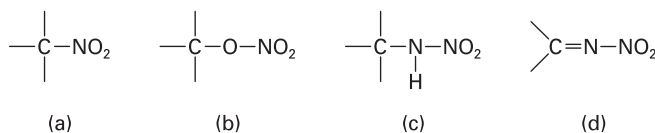
Leider ist dieser kubische Polystickstoff bei Normalbedingungen nicht stabil und zersetzt sich bereits bei ca. 42 GPa wieder zurück in molekularen Distickstoff.



**Abb. 90** Einfach-gebundener polymerer Stickstoff (kubische Form). [Reproduziert mit freundlicher Genehmigung von Prof. Dr. J. Evers, <http://www.cup.uni-muenchen.de/ac/evers/index.html>]

### 9.3 Stickstoffreiche Verbindungen

Ein Ansatz besteht nun darin, stickstoffreiche Verbindungen ( $\text{N} > 60\%$ ) zu synthetisieren, die aber zusätzlich auch noch oxidierende Gruppen besitzen (z. B. Nitro:  $-\text{NO}_2$ , Nitrimino:  $=\text{N}-\text{NO}_2$ , Abb. 91), um eine möglichst ausgeglichene Sauer-



**Abb. 91** Oxidierende Gruppen, die eine ausgeglichene Sauerstoffbilanz ermöglichen können. A: Nitro, B: Nitrato, C: Nitramino, D: Nitrimino.

stoffbilanz ( $\Omega$ ) zu gewährleisten. Dies ist deshalb wichtig, da es prinzipiell immer besser ist Oxidator und Fuel in *einem* Molekül vereinigt zu haben (im Gegensatz zu Mischungen), da dann in der Regel höhere Detonationsparameter wie Detonationsgeschwindigkeit und -druck erzielt werden. Natürlich sollen die neu synthetisierten Verbindungen auch dem RDX in seinen vielen positiven Eigenschaften (z. B. thermische Stabilität, geringe Empfindlichkeit usw.) nicht nachstehen. Tabelle 45 zeigt eine Zusammenstellung der gewünschten Eigenschaften neuer stickstoffreicher hochenergetischer Verbindungen.

**Tab. 45** Gewünschte Eigenschaften neuer stickstoffreicher hochenergetischer Verbindungen.

Leistung	Detonationsgeschwindigkeit	$D > 8500 \text{ m s}^{-1}$
	Detonationsdruck	$P_{\text{C-J}} > 340 \text{ kbar}$
	Explosionswärme	$Q > 6000 \text{ kJ kg}^{-1}$
Stabilität	Thermische Stabilität	$T_{\text{dec.}} \geq 180^\circ\text{C}$
	Schlagempfindlichkeit	$IS > 7 \text{ J}$
	Reibeempfindlichkeit	$FS > 120 \text{ N}$
	Elektrostat. Empfindlichkeit	$ESD > 0.2 \text{ J}$
Chemische Eigenschaften	hydrolysestabil, verträglich mit Binder und Plastifizierungsmittel, möglichst wasserunlöslich <sup>a</sup> (oder nicht toxisch), keine Rauchbildung beim Abbrand, langzeitstabil (> 15 Jahre unter normalen Bedingungen)	

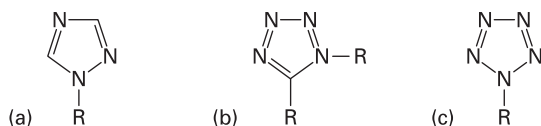
<sup>a</sup> niedriger Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient

Natürlich ist es schwierig, alle diese Anforderungen zu erfüllen, zudem als weitere praktische Parameter auch noch eine möglichst einfache, preiswerte und nachhaltige Synthese (keine chlorierten Lösungsmittel), sowie eine leichte Automatisierbarkeit der einzelnen Syntheseschritte hinzukommt [50,51]. Bislang ist es gelungen, zwei Klassen von Verbindungen zu identifizieren, die viele der o. g. Eigenschaften aufweisen:

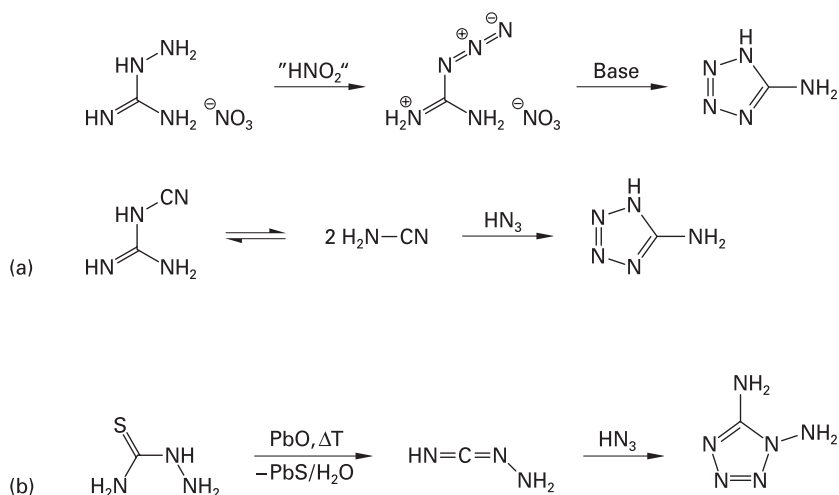
- Tetrazolverbindungen [52, 53],
- Trinitroethyl-Verbindungen [54].

### 9.3.1 Tetrazol- und Dinitramid-Chemie

Während Triazol-Verbindungen oft nicht energetisch genug sind und Pentazol-Spezies kinetisch zu labil, vereinigen Tetrazol-Derivate oft die gewünschte Endothermi-



**Abb. 92** Die Grundkörper von 1,2,4-Triazol- (a), Tetrazol- (b) und Pentazol-Verbindungen (c).



**Abb. 93** Synthese von Aminotetrazol (a) und Diaminotetrazol (DAT, b).

azität bei gleichzeitiger kinetischer Stabilität (Abb. 92). Aminotetrazol (AT) und Diaminotetrazol (DAT) stellen gute Ausgangsverbindungen zur Synthese neuer hochenergetischer, stickstoffreicher Verbindungen dar. AT und DAT können gemäß dem Syntheschema aus Abbildung 93 synthetisiert werden, wobei Thiosemicarbazid (Abb. 93) leicht aus KSCN und Hydrazin im sauren Bereich zugänglich ist.

Oft besitzen salzartig aufgebaute energetische Verbindungen Vorteile gegenüber ihren kovalenten Analoga, da sie einen geringeren Dampfdruck besitzen, was im Wesentlichen das Risiko der Inhalationstoxizität ausschließt, darüber hinaus besitzen ionische Verbindungen meist höhere Dichten und größere thermische Stabilität [55]. Besonders die Dichte ( $\rho$ ) im festen Zustand ist ein wichtiger Parameter, da sowohl der Detonationsdruck ( $p$ ) wie auch die Detonationsgeschwindigkeit ( $D$ ) direkt von der Dichte abhängen, wie wir selbst aus den einfachen Beziehungen von Kamlet und Jacobs in Kapitel 3 bereits gesehen haben.<sup>10)</sup>

$$p_{C-J}[\text{kbar}] = K \rho_0^2 \Phi$$

$$D[\text{mm } \mu\text{s}^{-1}] = A \Phi^2 (1 + B \rho_0)$$

Die Konstanten  $K$ ,  $A$  und  $B$  sind wie folgt definiert:

$$K = 15.88$$

$$A = 1.01$$

$$B = 1.30$$

Die Größe  $\Phi$  ist hierbei

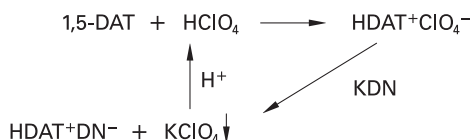
$$\Phi = N(M)^{0.5}(Q)^{0.5}$$

wobei

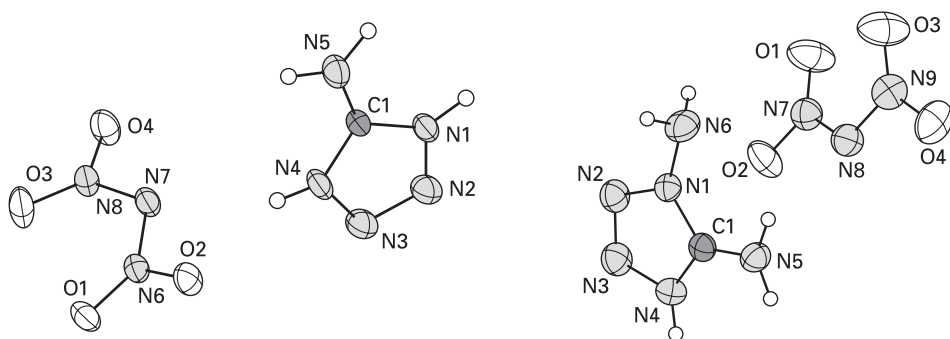
- $N$  die freiwerdenden Mole Gas pro Gramm Explosivstoff,
- $M$  die Masse an Gas in Gramm pro Mol Gas und
- $Q$  die Explosionswärme in cal pro Gramm sind.

Aminotetrazol (AT) und Diaminotetrazol (DAT) können leicht in ihre Perchlorate übergeführt werden, die wiederum mit Kaliumdinitramid (KDN) zu den entsprechenden hochenergetischen Salzen  $\text{HAT}^+\text{DN}^-$  bzw.  $\text{HDAT}^+\text{DN}^-$  reagieren. Abbildung 94 zeigt die Synthese für das Diaminotetrazoliumdinitramid. Die Strukturen der beiden hochenergetischen Salze konnten durch Röntgenbeugung am Einkristall ermittelt werden (Abb. 95).

Die wichtigsten Kenngrößen für die Charakterisierung der Leistungsfähigkeit von Sekundärexplosivstoffen für den Einsatz in energetischen Formulierungen in Gefechtsköpfen (war heads) und general purpose bombs (GPBs) sind, neben der Detonationswärme ( $Q$ ), der Detonationsdruck ( $P$ ) und die Detonationsgeschwin-

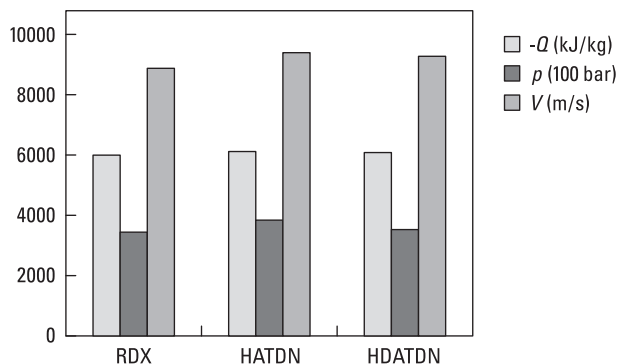


**Abb. 94** Synthese von Diaminotetrazoliumdinitramid ( $\text{HDAT}^+\text{DN}^-$ ).



**Abb. 95** Strukturen von Aminotetrazoliumdinitramid ( $\text{HAT}^+\text{DN}^-$ , a) und Diaminotetrazoliumdinitramid ( $\text{HDAT}^+\text{DN}^-$ , b).

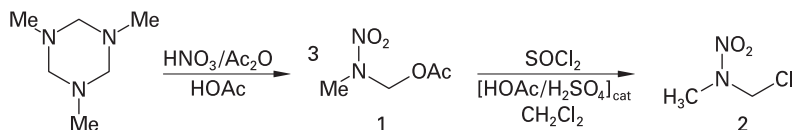




**Abb. 96** Leistungsdaten für Aminotetrazoliumdinitramid ( $\text{HAT}^+\text{DN}^-$ ), Diaminotetrazoliumdinitramid ( $\text{HDAT}^+\text{DN}^-$ ) und RDX zum Vergleich.

digkeit ( $D$ ). Abbildung 96 zeigt eine Zusammenstellung dieser wichtigen Größen für Aminotetrazoliumdinitramid ( $\text{HAT}^+\text{DN}^-$ ), Diaminotetrazoliumdinitramid ( $\text{HDAT}^+\text{DN}^-$ ) und RDX zum Vergleich.

Tetrazol-Verbindungen stellen auch gute Ausgangsverbindungen zur Synthese energetischer Materialien mit substituierten Seitenketten am Tetrazol-Gerüst dar. Beispielsweise können Tetrazole durch die Reaktion mit 1-Chloro-2-nitro-2-azapropan alkyliert und in weitere energetische Verbindungen übergeführt werden (Abb. 97, 98).



**Abb. 97** Synthese von 1-Chloro-2-nitro-2-azapropan.

Beispielsweise ist Verbindung **8** bis  $184^\circ\text{C}$  stabil (Schmelzpunkt  $150^\circ\text{C}$ ), besitzt keine Schlagempfindlichkeit ( $IS > 100\text{ J}$ ) und ist nur mäßig reibe- ( $FS = 120\text{ N}$ ) und elektrostatisch-empfindlich ( $ESD = 0.22\text{ J}$ ). Die Leistungsparameter wie Detonationsgeschwindigkeit ( $8467\text{ m s}^{-1}$ ), Detonationsdruck ( $273\text{ kbar}$ ) und Explosionswärme ( $5368\text{ kJ kg}^{-1}$ ) liegen aber deutlich über den Werten für TNT und nur geringfügig unter denen des RDX.

Von verschiedenen Derivaten des Tetrazols haben wir bisher Aminotetrazol (A) und Nitrimitotetrazol (D) näher besprochen (Abb. 99). Während die Azid-substituierten Tetrazolverbindungen vom Typ C zwar sehr energetisch sind, entziehen sie sich aber oft aufgrund ihrer extremen Empfindlichkeit der praktischen Anwendung. Stabiler und ebenfalls von Interesse sind auch die neutralen und ionischen Nitrotetrazol-Derivate des Typs F (Abb. 99).

Während freies Nitrotetrazol ebenfalls extrem empfindlich und thermisch nur begrenzt stabil ist, sind die Salze der Nitrotetrazols zumindest thermisch oft deut-

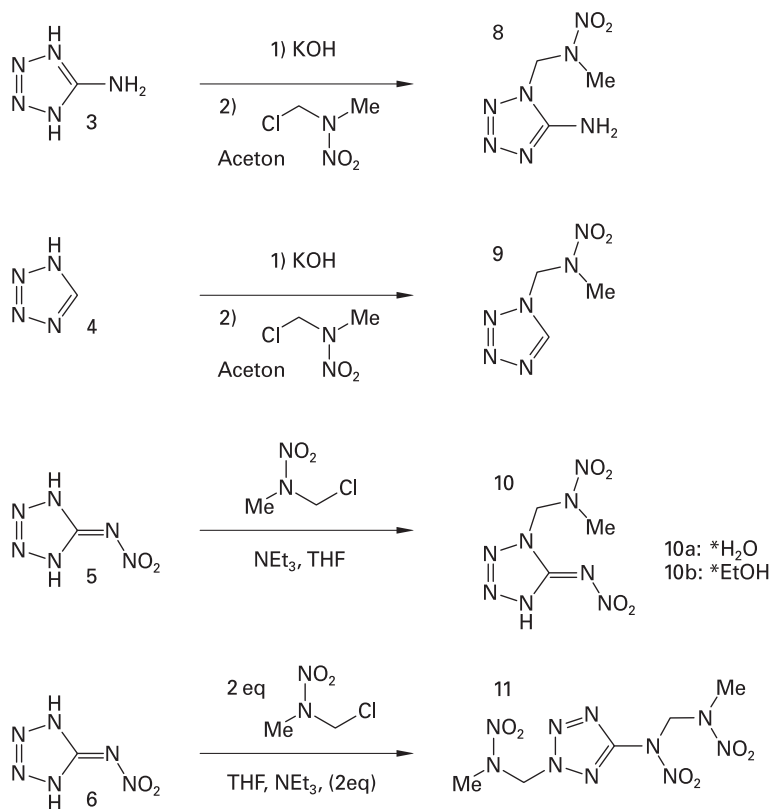


Abb. 98 Synthese von Tetrazolverbindungen mit energetischen Seitenketten.

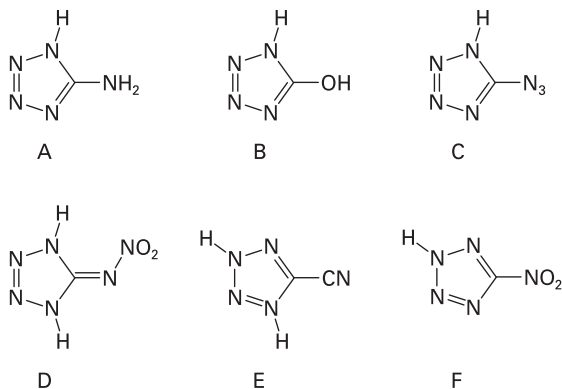
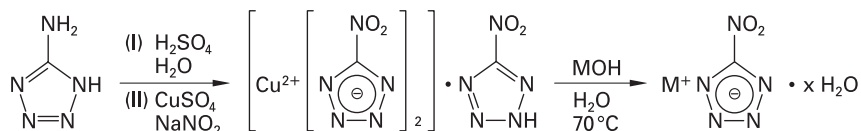


Abb. 99 Verschieden substituierte Tetrazol-Derivate.

lich stabiler. Am besten gelingt die Synthese ausgehend von 5-Aminotetrazol über das entsprechende Kupfer-Salz (M = Alkalimetall):



Während AgNT aus NaNT und AgNO<sub>3</sub> gewonnen werden kann, kann Ammoniumnitro-tetrazolat am besten als Hemihydrat (Abb. 100) durch Ansäuern des Nat-

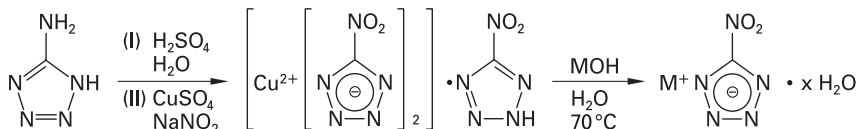
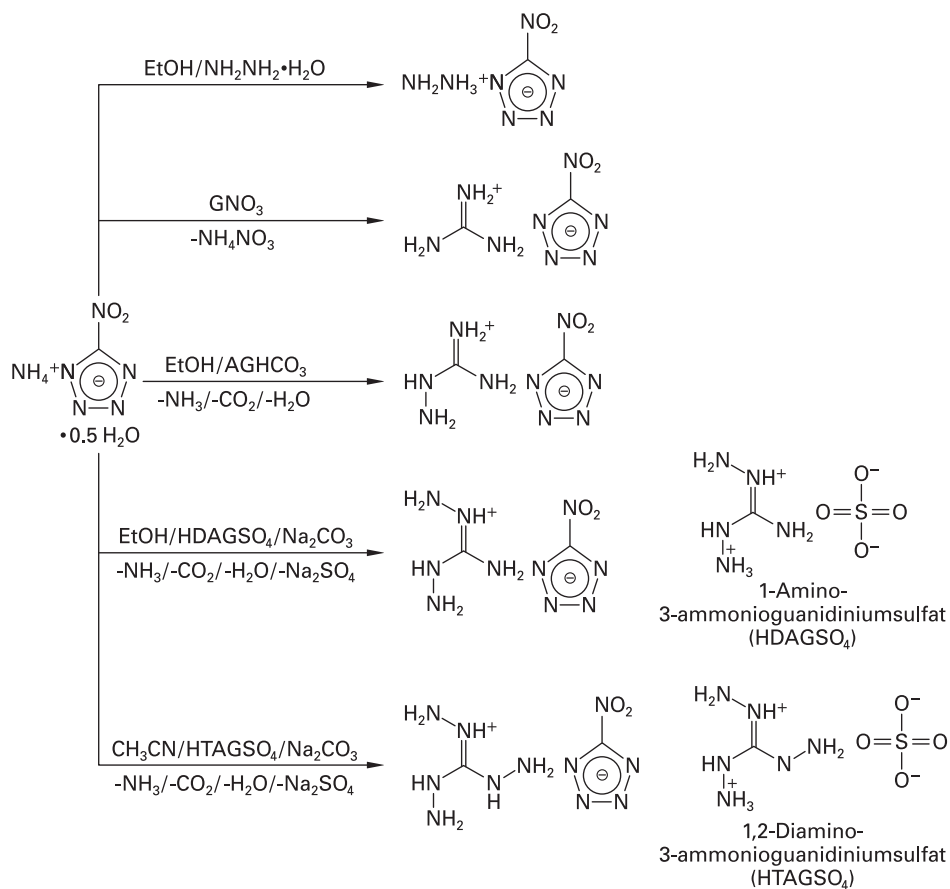
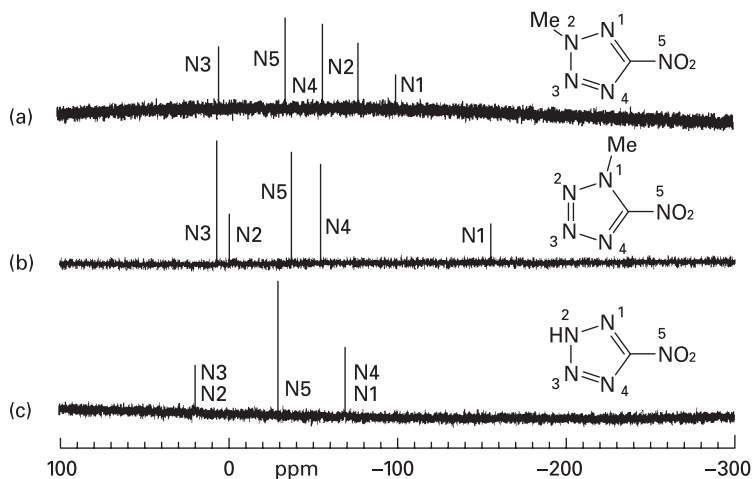


Abb. 100 Synthese verschiedener energetischer Nitrotetrazolat-Salze.

riumnitro-tetrazolates mit Schwefelsäure, anschließender Extraktion und Reaktion mit Ammoniak-Gas hergestellt werden. Diese Verbindung eignet sich besonders zur Synthese weiterer energetischer Nitrotetrazolat-Salze, wie z. B. des Hydrazinium-, Guanidinium-, Aminoguanidinium-, Diamonoguanidinium- und Triaminoguanidinium-Salzes (Abb. 100).

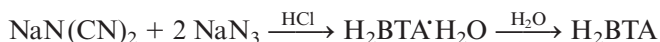
Auch wenn mehr von akademischem Interesse, so sind die Nitrotetrazol-Verbindungen auch sehr geeignete Spezies zum Studium mittels der  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektroskopie. Abbildung 101 zeigt exemplarisch die sehr schön aufgelösten  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektren von freiem Nitrotetrazol sowie der beiden Methyl-substituierten Isomere.



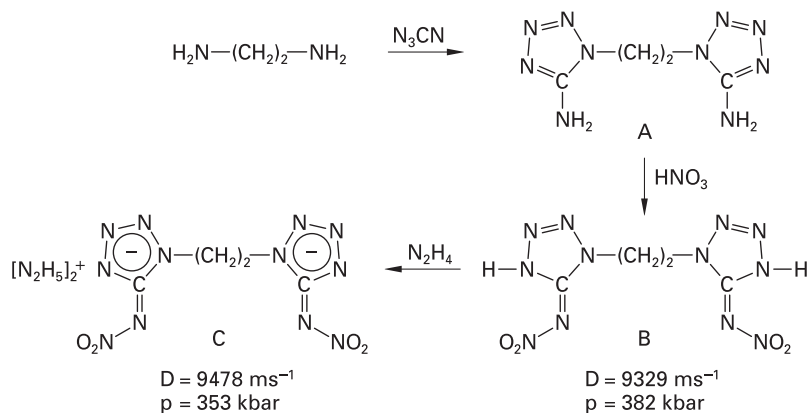
**Abb. 101**  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektren von Nitrotetrazol (a), 1-Methyl- (b) und 2-Methyl-Nitrotetrazol (c).

Einen sehr interessanten Ansatz zur Synthese neuer Ethylen-verbrückter energetischer neutraler und ionischer Tetrazolverbindungen haben Shreeve und Mitarbeiter kürzlich vorgestellt [56a, b]. Sie setzen hierbei *in situ* erzeugtes Cyanazid,  $\text{N}_3\text{CN}$ , mit 1,2-Ethandiamin zum verbrückten Tetrazol-Derivat **A** um (Abb. 102), welches wiederum mit  $\text{HNO}_3$  in das entsprechende neutrale Nitrmino-Derivat **B** übergeführt werden kann. Verbindung **B** lässt sich schließlich mit Hydrazin in das energetische Hydrazinium-Salz **C** überführen, welches thermisch überraschend stabil ist (m. p. =  $223^\circ\text{C}$ ).

Eine ebenfalls sehr vielversprechende Tetrazol-Verbindung ist das direkt aus Natriumdicyanamid und Natriumazid zugängliche Bistetrazolylamin ( $\text{H}_2\text{BTA}$ ) [56c]:



Die wasserfreie Verbindung besitzt eine Dichte von  $1.86 \text{ g cm}^{-3}$ , gute Leistungsdaten ( $\text{VoD} = 9120 \text{ m s}^{-1}$ ,  $p_{\text{C-J}} = 343 \text{ kbar}$ ) bei sehr niedriger Sensitivität (Schlag  $> 30 \text{ J}$ , Reibung  $> 360 \text{ N}$ ). Auch sind energetische Salze des Typs  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{BTA})_2][\text{NO}_3]_2$  bekannt.



**Abb. 102** Synthese-Schema für die Darstellung verbrückter Nitriminotetrazol-Verbindungen.

### 9.3.2 Die Tetrazol-/Tetrazin-Trinitroethyl-Chemie

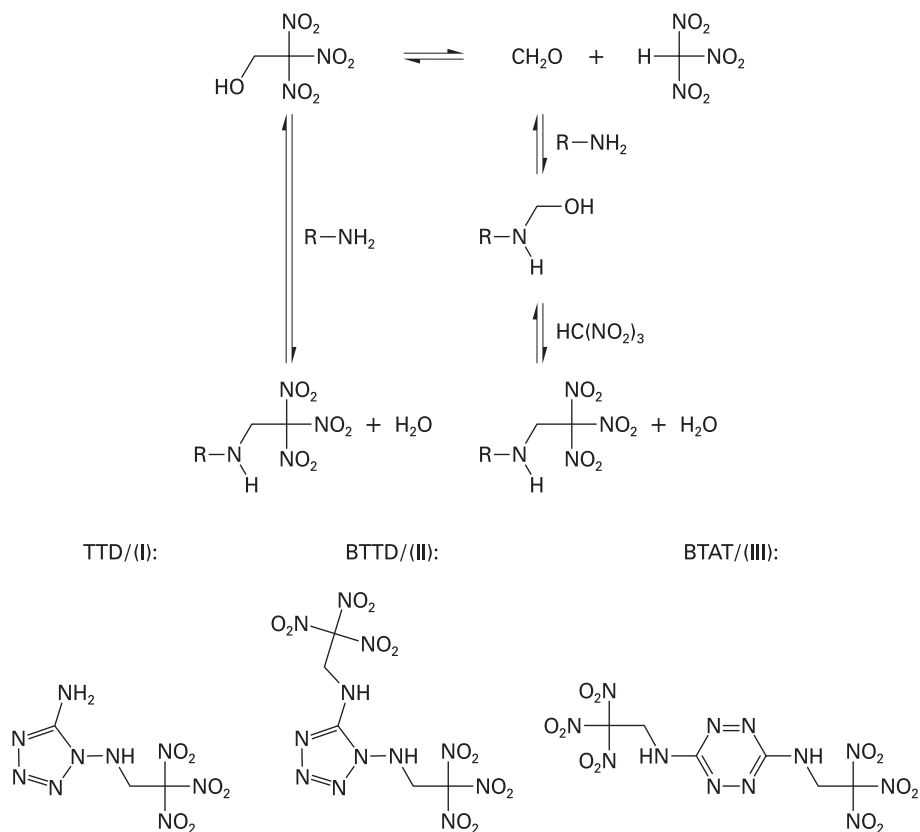
Durch Kombination der sehr sauerstoffreichen Trinitroethyl-Einheit mit den stickstoffreichen und endothermen Tetrazol- bzw. Tetrazin-Ringsystemen gelang die Synthese von drei hochenergetischen Trinitroethyl-Derivaten:

1. Trinitroethyltetrazol-1,5-diamin (TTD),
2. Bis(trinitroethyl)-tetrazol-1,5diamin (BTDD),
3. Bis(trinitroethyl)-1,2,4,5-tetrazin-3,6-diamin (BTAT).

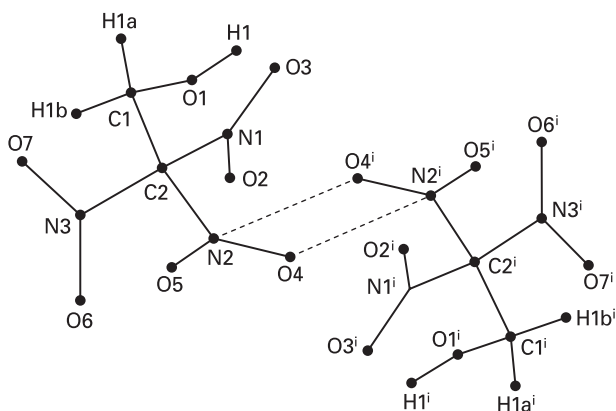
Die Synthese gelingt relativ einfach aus Trinitroethanol und den korrespondierenden Aminen, wobei für die Synthese von TTD Diaminotetrazol, für die von BTDD TTD und für die von BTAT Diamino-tetrazin eingesetzt wurde (Abb. 103). Trinitroethanol verhält sich bei pH-Werten von größer als 6 sauer, so dass für die in Abbildung 103 gezeigte Mannich-Reaktion zwei verschiedene Mechanismen angenommen werden können.

Wichtig bei diesen Verbindungen ist, dass die Moleküle aufgrund der dipolaren Nitrogruppen starke intra- und intermolekulare Wechselwirkungen und Wasserstoffbindungen ausbilden, die sowohl zur Erhöhung der thermischen Stabilität wie auch zu hohen Dichten beitragen. Dies wird besonders gut bereits beim freien Trinitroethanol anhand seiner intermolekularen dipolaren Nitrogruppen-Wechselwirkungen sichtbar (Abb. 104). Die durch Röntgenbeugung am Einkristall ermittelten Molekülstrukturen von TTD, BTDD und BTAT sind in den Abbildungen 105–107 gezeigt. Die hohen Dichten wiederum, kombiniert mit dem endothermen Charakter der Tetrazol- bzw. Tetrazin-Einheiten und der guten Sauerstoffbilanz der Trinitroethyl-Einheit liefern sehr gute Detonationsparameter (Tab. 46).

Wie aus Tabelle 46 ersichtlich, besitzen TTD und BTAT gute bis sehr gute Leistungsparameter bei vertretbaren Empfindlichkeiten, allerdings ist die thermische Stabilität von TTD mit einer Zersetzungstemperatur von 126°C zu gering. BTAT



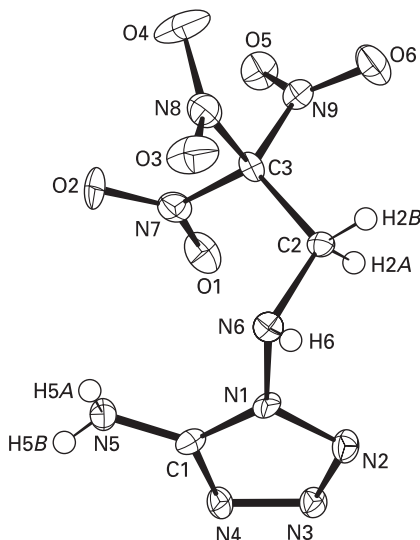
**Abb. 103** Mannich-Reaktion zur Synthese von Trinitroethyl-tetrazol-1,5-diamin (TTD), Bis(thinitroethyl)-tetrazol-1,5-diamin (BTDD) und Bis(thinitroethyl)-1,2,4,5-tetrazin-3,6-diamin BTAT.



**Abb. 104** Intermolekulare dipolare Nitrogruppen-Wechselwirkungen in Trinitroethanol.

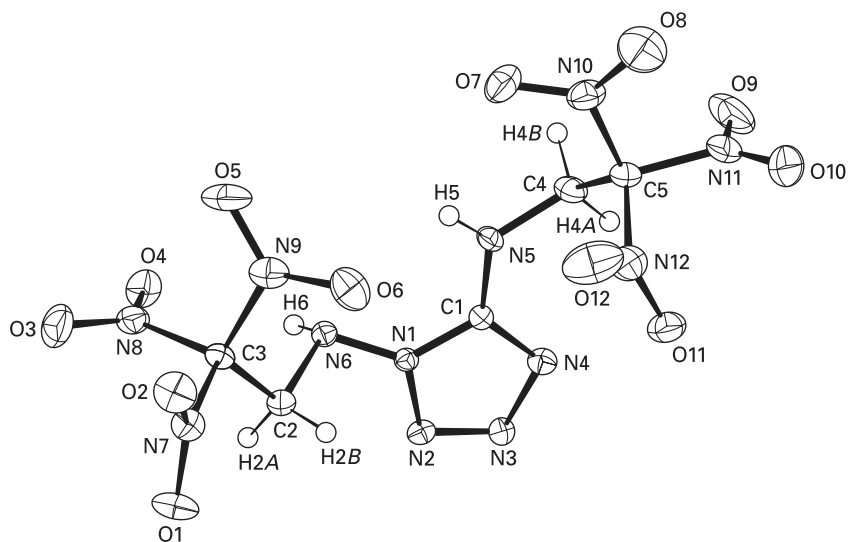
**Tab. 46** Eigenschaften von TTD und BTAT im Vergleich zu RDX.

	TTD	BTAT	RDX
Formel	$\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_9\text{O}_6$	$\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_{12}\text{O}_{12}$	$\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_6$
$\Omega/\%$	-15.2	-10.9	-21.6
$\Delta_f H^\circ(\text{s})/\text{kJ mol}^{-1}$	+356	+336	+85
$\Delta_f U^\circ(\text{s})/\text{kJ kg}^{-1}$	1443	852	280
$T_{\text{dec.}}/^\circ\text{C}$	126	184	202
$\rho/\text{g cm}^{-3}$	1.831	1.886	1.80
$D/\text{m s}^{-1}$	9194	9261	8894
$p_{\text{C-J}}/\text{kbar}$	370	389	338
$T_{\text{ex}}/\text{K}$	4650	4867	4290
$Q_{\text{C-J}}/\text{kJ kg}^{-1}$	6018	6135	5875
$V_0/\text{l kg}^{-1}$	788	743	797
Schlagempfindlichkeit/J	30	7	7
Reibeempfindlichkeit/N	40	160	120

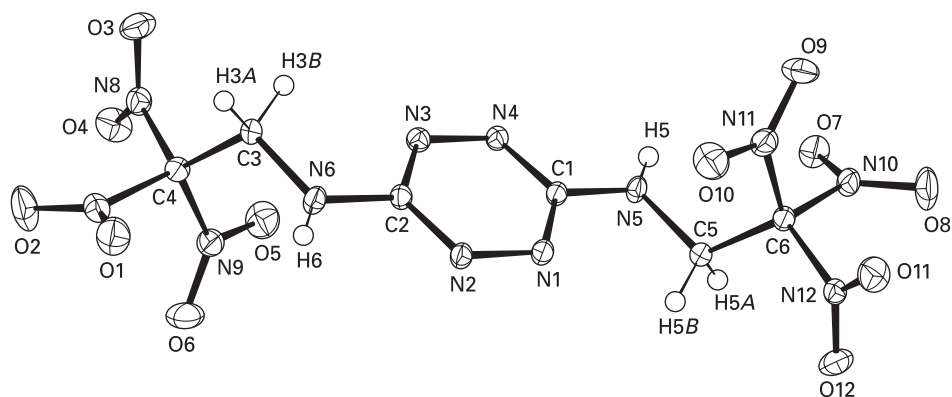
**Abb. 105** Molekülstruktur aus Einkristall-Röntgendaten von Trinitroethyltetrazol-1,5-diamin (TTD).

im Gegensatz hierzu ist bis 184 °C stabil (DSC, 5 °C/min). Eine Langzeitstudie bei 140 °C über 48 Stunden zeigte auch keinerlei Zersetzung von BTAT.

Es sollte an dieser Stelle vielleicht auch erwähnt werden, dass BTAT die gleiche CHNO-Zusammensetzung aufweist wie CL-20, aber deutlich unempfindlicher als die energiereichste  $\varepsilon$ -Modifikation ist. Abbildung 108 zeigt ein Foto eines Stahlhülsentests (Koenen-Test) an BTAT mit einem Grenzdurchmesser von 10 mm (s. Kap. 6.1).

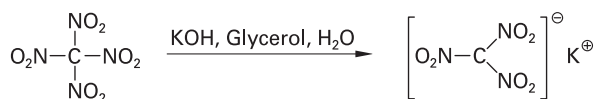


**Abb. 106** Molekülstruktur aus Einkristall-Röntgendaten von Bis(thinitroethyl)-tetrazol-1,5-diamin (BTDD).

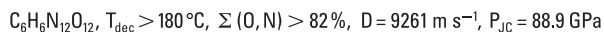


**Abb. 107** Molekülstruktur aus Einkristall-Röntgendaten von Bis(thinitroethyl)-1,2,4,5-tetrazin-3,6-diamin (BTAT).

Wie wir gesehen haben, sind Trinitromethan und Trinitroethanol wichtige Ausgangsverbindungen in der präparativen Chemie hochnitrierter Verbindungen. Das Edukt Kaliumtrinitromethanid lässt sich am besten aus Tetranitromethan (TNM) darstellen:

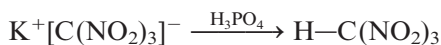






**Abb. 108** Explosion von Bis(thinitroethyl)-1,2,4,5-tetrazin-3,6-diamin (BTAT) im Koenen-Test.

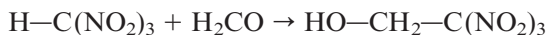
Durch Ansäuern mit Phosphorsäure kann freies Trinitromethan erhalten werden:



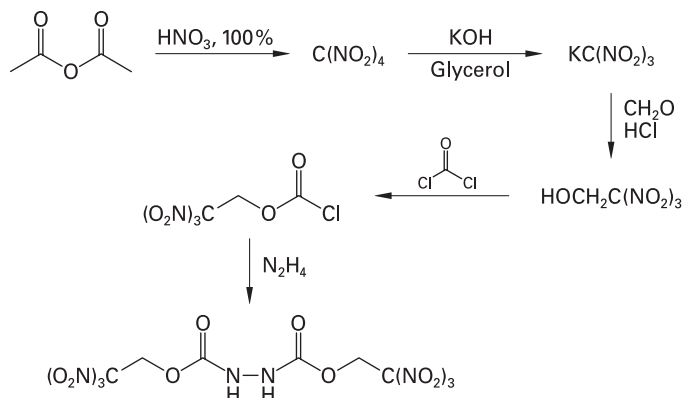
Tetranitromethan selbst kann in guter Ausbeute durch Nitrierung von Essigsäureanhydrid oder Isopropanol mittels konzentrierter  $\text{HNO}_3$  hergestellt werden. Die Synthesen erfordern eine sehr exakte Einhaltung der Reaktionsbedingungen und sind nicht ganz ungefährlich:



Durch Kondensation von Trinitromethan mit Formaldehyd (Paraformaldehyd) kann schließlich Trinitroethanol (TNE) gewonnen werden:



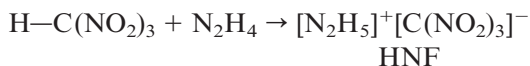
Das entsprechende Chlorocarbonat kann prinzipiell durch die Umsetzung des freien TNE mit Phosgen erhalten werden und ist ebenfalls ein wichtiger Baustein in der Chemie der Polynitroverbindungen (Abb. 109).



**Abb. 109** Synthese von Trinitroethanol und Trinitroethylchlorocarbonat.

Besser allerdings wird das Chlorocarbonat gewonnen, indem eine Mischung aus TNE,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$  und einigen Tropfen Wasser unter Rückfluss für eine Stunde gerührt wird.

Die Synthese von Hydraziniumnitroform (HNF) gelingt am besten durch Umsetzung von wasserfreiem Hydrazin in Methanol oder Ether mit Trinitromethan (Nitroform):



### 9.3.3 Ionische Flüssigkeiten

Unter ionischen Flüssigkeiten versteht man Flüssigkeiten, die ausschließlich Ionen enthalten. Es handelt sich also um flüssige Salze, ohne dass das Salz dabei in einem Lösungsmittel wie Wasser gelöst wird. In der Regel spricht man von ionischen Flüssigkeiten, wenn die korrespondierenden Salze bereits bei Temperaturen unter  $100^\circ\text{C}$  flüssig werden. Beispiele für geeignete Kationen sind alkylierte Imidazolium-, Pyridinium-, Ammonium- oder Phosphonium-Ionen. Die Größe und die Symmetrie der beteiligten Ionen behindert die Bildung eines starken Kristallgitters und bereits geringe thermische Energie genügt, um die Gitterenergie zu überwinden und die feste Kristallstruktur aufzubrechen.

Die derzeitige Forschung versucht nun, geeignete Anionen zu finden, so dass ionische Flüssigkeiten auch als Fuels (Brennstoffe) in Bipropellants (s. Kap. 2.2 und 2.4) eingesetzt werden können. Gegenüber den heute verwendeten Fuels wie MMH und UDMH hätten die ionischen Flüssigkeiten einen vernachlässigbar kleinen Dampfdruck und somit eine erheblich verminderte Inhalationstoxizität. Erste Untersuchungen haben gezeigt, dass das Dicyanamid-Anion,  $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$ , in Kombination mit dem 1-Propargyl-3-methyl-imidazolium-Kation eine geeignete ioni-

sche Flüssigkeit für Raketenantriebe sein könnte. Unter Verwendung von WFNA liegt der Ignition Delay hierbei bei 15 ms im Vergleich zu 1 ms bei System MMH/NTO und 9 ms bei MMH/WFNA [57].

Auch als Monopropellants sollten ionische Flüssigkeiten sehr geeignet sein, allerdings müssten hier wiederum Salze eingesetzt werden, die Oxidator und Fuel in sich vereint tragen, oder es werden Salzmischungen aus oxidierenden und reduzierenden Salzen eingesetzt. Da es sich bei diesen Mischungen um homogene Systeme handelt, die sowohl Oxidator als auch Fuel enthalten, können sie, ebenso wie Hydrazin, als Monopropellants bezeichnet werden. Besonderes Interesse verdienen hierbei Salzmischungen die weniger toxisch sind und einen niedrigeren Dampfdruck besitzen als Hydrazin. Man bezeichnet daher solche ionischen Substanzgemische auch als „green propellants“. Geeignete Anionen könnten das Nitrat- oder das Dinitramid-Ion sein [58]. Eine Kombination, die als Oxidator bereits intensiv studiert wurde ist das System HAN, Hydroxylammonium-Nitrat. Auch ADN, Ammoniumnitrat (AN) und Hydraziniumnitrat (HN) wurden untersucht. Als Treibstoffe (Fuels) kommen Hydroxylammonium-Azid (HAA), Ammonium-Azid (AA) oder auch Hydrazinium-Azid (HA) in Frage. In der Regel werden diese Salz-Mischungen aber aus Sicherheitsgründen nicht rein, sondern mit Wasser (20 oder 40 %) angefeuchtet eingesetzt und dann katalytisch in exothermer Reaktion zersetzt. Tabelle 47 zeigt die berechneten spezifischen Impulse für solche Salzmischungen in Abhängigkeit vom Wassergehalt.

**Tab. 47** Einfluss des Wassergehalts auf den spezifischen Impuls oxidierender und reduzierender Salzmischungen.

Oxidator	Fuel	$I_{sp}^*$ (0 % Wasser)	$I_{sp}^*$ (20 % Wasser)	$I_{sp}^*$ (40 % Wasser)
HAN	HAA	372	356	319
HAN	AA	366	342	303
HAN	HA	378	355	317
ADN	HAA	376	352	317
ADN	AA	362	335	303
ADN	HA	373	347	314
AN	AA	349	324	281
AN	HAA	366	342	303
AN	HA	359	334	293
HN	AA	374	349	309
HN	HAA	401	354	316
HN	HA	379	354	314
Hydrazin		224		

Darüber hinaus werden ionische Flüssigkeiten mit relativ hohem Schmelzpunkt als schmelzgießbare energetische Komponenten diskutiert.

# 10 Darstellung von energetischen Materialien

## 10.1 Molekulare Baugruppen

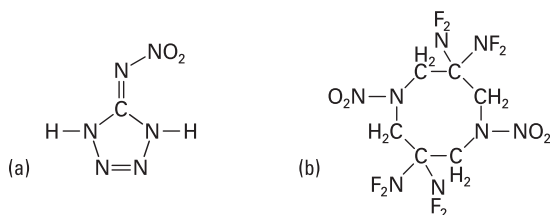
Die meisten energetischen anorganischen oder organischen Materialien enthalten mindestens eine der in Tabelle 48 aufgeführten Baugruppen und können somit nach ihrer chemischen Substanzgruppe klassifiziert werden.

**Tab. 48** Molekulare Baugruppen für energetische Materialien.

Gruppe	Energetischer Stoff	Beispiel
—O—O—	organische Peroxo-Verbindungen	TATP
$\text{ClO}_3^-$	Chlorate	$\text{KClO}_3$
$\text{ClO}_4^-$	Perchlorate	AP
—NF <sub>2</sub>	organische Difluoramin-Derivate	HNFX-1
—NO <sub>2</sub>	organische Nitro-Verbindungen	TNT
—O—NO <sub>2</sub>	organische Nitrato- oder Nitroester	NG, PETN, NG-A
$\text{NO}_3^-$	Nitrate	AN
—N=N—	organische oder anorganische Diazo-Verbindungen	TAGzT
—N <sub>3</sub>	kovalente Azide	GAP
$\text{N}_3^-$	ionische Azide	$[\text{N}_2\text{H}_5][\text{N}_3]$ , Hydrazinium Azid
—NH—NO <sub>2</sub> , —NR—NO <sub>2</sub>	Nitramino-Verbindungen	RDX, HMX
$\text{N}(\text{NO}_2)_2$	Dinitramide	ADN
=N—NO <sub>2</sub>	Nitrimino-Verbindungen	Nitriminotetrazol
—CNO	Fulminate	$\text{Hg}(\text{CNO})_2$ , Quecksilberfulminat
—C≡C—	Acetylide	$\text{Ag}_2\text{C}_2$ , Silberacetylid

Die Molekülstrukturen der bislang noch nicht behandelten Verbindungen Nitriminotetrazol und HNFX-1 sind in Abbildung 110 dargestellt.

Interessant ist, dass das Nitriminotetrazol zusätzlich zum endothermen Tetrazol-Ring eine oxidierend wirkende Nitrimono-Gruppe enthält, die hilft, die Sauerstoffbilanz positiv zu beeinflussen ( $\Omega = -12.3\%$ ). Ähnlich sieht es beim HNFX-1 aus, welches einem HMX-Molekül entspricht, in dem zwei der Nitramin-Gruppen durch  $\text{C}(\text{NF}_2)_2$ -Einheiten ersetzt wurden. Auch in diesem Fall wirken die verbleibenden beiden Nitramin-Gruppen und die eingeführten Difluoramin-Gruppen stark oxidierend.



**Abb. 110** Molekülstrukturen von Nitriminotetrazol (a) und Tetrakis(difluoramino)octa-hydro-dinitro-diazocin (HNFX-1) (b).

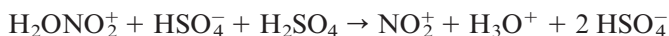
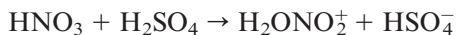
## 10.2 Nitrierungsreaktionen

Wie wir in Tabelle 2 gesehen haben, enthalten praktisch alle militärisch genutzten Formulierungen sowohl TNT als auch RDX und/oder HMX. Zusätzlich spielen PETN und (im zivilen Bereich) Nitroglycerin (als Dynamit) eine wichtige Rolle. Alle diese Substanzen werden durch Nitrierungsreaktionen erhalten. Eine Übersicht über verschiedene Arten von Nitrierungen findet sich in Tabelle 49.

**Tab. 49** Mögliche Nitrierungsreaktionen.

Reaktion	C-Nitrierung	O-Nitrierung	N-Nitrierung
Produkt	Nitro-Verbindung, R—NO <sub>2</sub>	Nitrat-Ester, R—O—NO <sub>2</sub>	Nitramin, R—NH—NO <sub>2</sub>
Beispiele	TNT, PA, Tetryl, TATB, HNS	NC, NG, PETN, NG-A	RDX, HMX, NQ
Nitrierungsmittel	Nitriersäure: HNO <sub>3</sub> / H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Nitriersäure: HNO <sub>3</sub> / H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Nitriersäure: HNO <sub>3</sub> / H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HNO <sub>3</sub> (100 %)

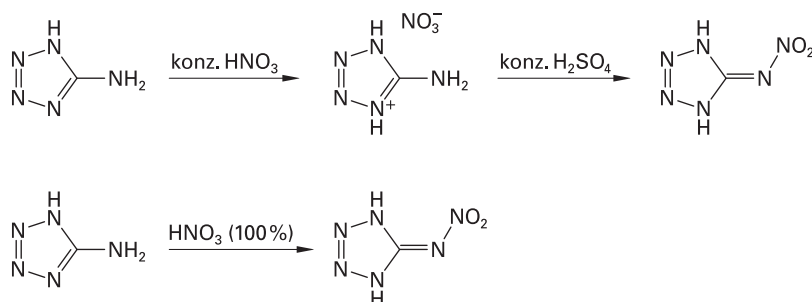
Die Nitrierung organischer Verbindungen erfolgt nach wie vor fast ausschließlich mit Hilfe von Nitriersäure oder auch 65%iger oder 100%iger HNO<sub>3</sub>. Nitriersäure ist eine Mischung aus konzentrierter Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure, die durch die Anwesenheit von NO<sub>2</sub><sup>+</sup>-Ionen stark nitrierend wirkt.



Aromatische Kohlenwasserstoffe werden durch Umsetzung mit Nitriersäure in elektrophiler Substitution in Nitroverbindungen überführt. Beispielsweise wird Trinitrotoluol durch direkte Nitrierung von Toluol mittels Nitriersäure erhalten.

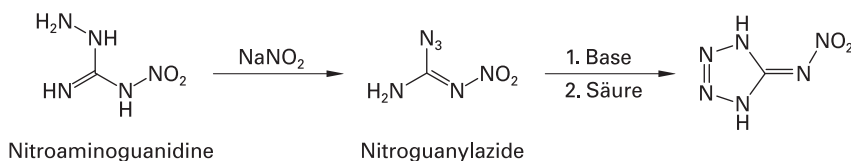
Ebenfalls gute Nitrierungsmittel sind  $\text{NO}_2^+\text{BF}_4^-$  und  $\text{NO}_2^+\text{OSO}_2\text{CF}_3^-$  (Nitroniumtriflat) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  unter gleichzeitiger Anwendung von Ultraschall.

Ein schönes Beispiel für eine N-Nitrierung, die sowohl mit Nitriersäure als auch mit 100%iger  $\text{HNO}_3$  durchgeführt werden kann, ist die Nitrierung von Aminotetrazol zu Nitriminotetrazol (Abb. 111) [59]:



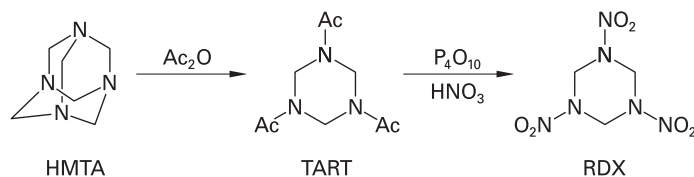
**Abb. 111** Nitrierung von Aminotetrazol zu Nitriminotetrazol.

Auch die Diazotierung von Nitroaminoguanidin zum Nitroguanylazid mit anschließender Zyklisierung im alkalischen Bereich liefert Nitriminotetrazol in guter Ausbeute (Abb. 112).



**Abb. 112** Synthese von Nitriminotetrazol aus Nitroaminoguanidin.

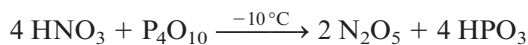
Ein weiteres Beispiel für eine Nitrierung mit Salpetersäure ist die Darstellung von RDX aus Hexamethylentetramin (HMTA) in einer Zwei-Stufen-Reaktion über Triacetyltriazine (TART) (Abb. 113):



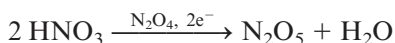
**Abb. 113** Synthese von RDX aus Hexamethylentetramin (HMTA).

In der modernen Synthesechemie wird auch  $\text{N}_2\text{O}_5$  als Nitrierungsmittel eingesetzt, speziell da man im wasserfreien System arbeiten kann und bei der Verwendung von reinem  $\text{N}_2\text{O}_5$  auch keine Säureverunreinigungen zu befürchten hat.

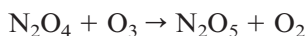
$\text{N}_2\text{O}_5$  wurde früher als Anhydrid der Salpetersäure technisch hauptsächlich aus dieser durch Wasserabspaltung als leicht flüchtiger Feststoff (Subl.  $32^\circ\text{C}$ , 1 bar) gewonnen.



Seit 1983 erfolgt die technische Synthese meist durch Elektrolyse von Salpetersäure in der Anwesenheit von  $\text{N}_2\text{O}_4$  nach einem im Lawrence Livermore National Laboratory entwickelten Verfahren, wodurch eine ca. 15–20 %ige Lösung von  $\text{N}_2\text{O}_5$  in wasserfreier Salpetersäure erhalten wird.

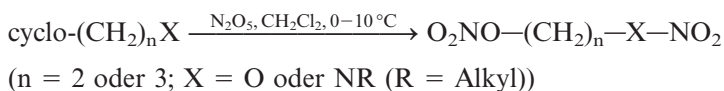


Wir wollen uns aber im Folgenden auf eine weitere Route konzentrieren, die reines und nahezu säurefreies  $\text{N}_2\text{O}_5$  liefert und erst 1992 in den DRA-Laboratorien (Defence Research Agency) zur halbtechnischen Reife geführt wurde. Hierbei handelt es sich um die Gasphasen-Ozonisierung von  $\text{N}_2\text{O}_4$  durch Einwirkung eines Ozon-Sauerstoff-Gemisches mit ca. 5–10 % Ozongehalt [60,61].

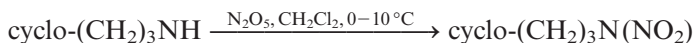


Lösungen von reinem  $\text{N}_2\text{O}_5$  in chlorierten organischen Lösungsmitteln ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CFCl}_3$ ) stellen milde Nitrierungsmittel dar, die schon heute eine weite Anwendungspalette gefunden haben (Tab. 50).

Im Folgenden betrachten wir ein Beispiel für eine Ringöffnungs-Reaktion.



Ist der Substituent am Stickstoff H und keine Alkylgruppe, so gelingt die Nitrierung unter Beibehaltung der cyclischen Vierringstruktur.



**Tab. 50** Anwendung von  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  /  $\text{N}_2\text{O}_5$ -Lösungen in der Synthese.

Reaktionstyp	Produkt
aromatische Nitrierung	$\text{C}-\text{NO}_2$
Nitrolyse	$\text{N}-\text{NO}_2$
Ringspaltungs-Reaktion	$\text{N}-\text{NO}_2$ oder $\text{O}-\text{NO}$
selektive Nitrierung	$\text{O}-\text{NO}_2$ (seltener $\text{N}-\text{NO}_2$ )

Auf ähnlichem Syntheseweg gelang auch die Darstellung des starken Oxidationsmittels TNAZ (Trinitroazetidin) und des CL-20 (Abb. 7).

ADN ist einzigartig unter den hochenergetischen Materialien, da es weder Kohlenstoff noch Chlor oder Fluor enthält. ADN bildet farblose Kristalle und ist eine sehr sauerstoffreiche Stickstoffverbindung, die hervorragende Eigenschaften für den Einsatz in Explosivstoffen und (in Kombination mit starken Reduktionsmitteln wie Aluminium, Aluminiumhydrid oder organischen Verbindungen) Raketen-Feststoff-Treibstoffen besitzt. Die Abwesenheit von Halogenen macht ADN darüber hinaus zu einem umweltfreundlichen Feststoff-Raketentreibstoff und erschwert zugleich die Radar-Detektion der Abgasspur der Rakete. ADN wird derzeit als einer der erfolgversprechendsten Ersatzstoffe für Ammoniumperchlorat erprobt [62].

Das freie Dinitramid-Ion,  $\text{N}(\text{NO}_2)_2^-$ , besitzt nach den Ergebnissen von ab initio-Rechnungen  $\text{C}_2$ -Symmetrie (Abb. 114), während in Lösung und im Feststoff die lokale Symmetrie eher  $\text{C}_1$  ist. Diese bereits durch schwache Kation-Anion-Wechselwirkungen oder Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel sehr leicht zu beobachtende Deformierbarkeit des  $\text{N}(\text{NO}_2)_2^-$ -Ions kann auf die sehr geringe  $\text{NNO}_2$ -Rotationsbarriere ( $< 13 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) zurückgeführt werden [63].

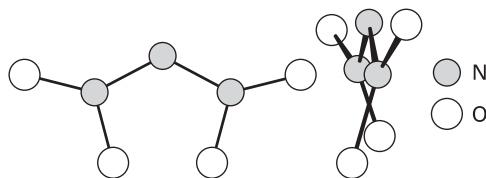


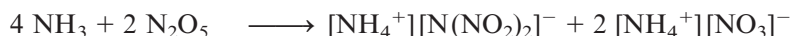
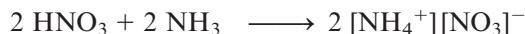
Abb. 114 Zwei verschiedene Ansichten des Dinitramid-Ions in  $\text{C}_2$ -Symmetrie.

Obwohl ADN bereits industriell hergestellt wird, ist die Laborsynthese nicht ganz einfach und es kommt auf ein genaues Einhalten der Reaktionsbedingungen an. Normalerweise wird ADN durch Nitrierung vom Ammoniak mit  $\text{N}_2\text{O}_5$  (hergestellt durch Ozonisierung von  $\text{NO}_2$ ) in einem chlorierten Lösungsmittel synthetisiert (Abb. 115):

Synthese von  $\text{N}_2\text{O}_5$ :

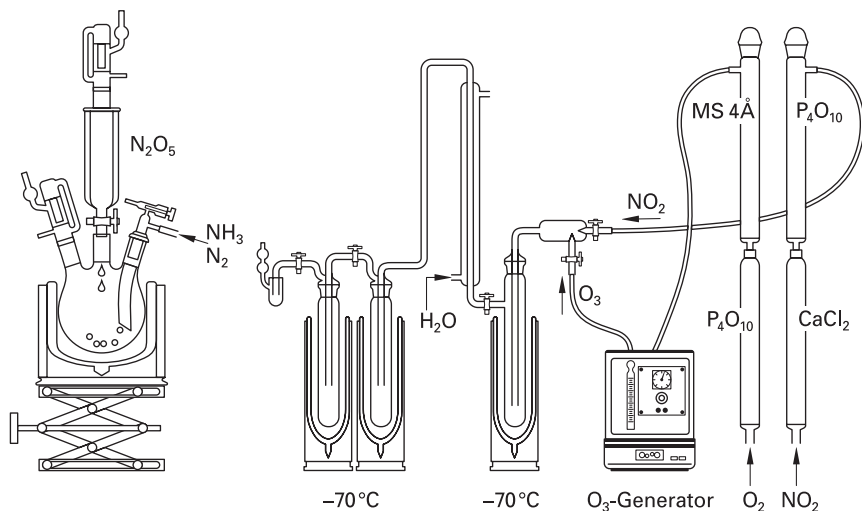


Synthese von ADN:



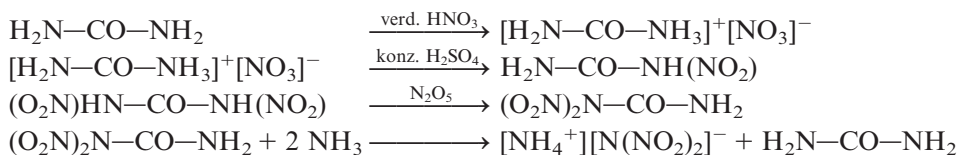
Anmerkung: Die freie Dinitraminige Säure ist eine sehr starke Säure mit einem  $\text{pK}_\text{A}$ -Wert von  $-5.6$ . Sie ist aber instabil und zersetzt sich rasch zu  $\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{HNO}_3$ .



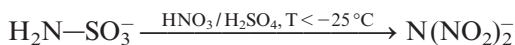


**Abb. 115** Schematischer Synthese-Aufbau für die Herstellung von  $N_2O_5$  (rechts) und ADN (links).

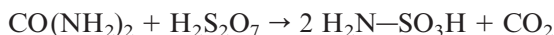
Industriell wird ADN auch häufig aus Harnstoff durch Nitrierung hergestellt. Hierzu wird Harnstoff zuerst mittels verdünnter Salpetersäure in Harnstoffnitrat übergeführt, letzteres dann mittels konzentrierter Schwefelsäure zu Dinitroharnstoff entwässert. Mit einem starken Nitrierungsmittel ( $NO_2^+BF_4^-$ ,  $N_2O_5$ ) kann das 1,1-Dinitroharnstoff-Isomer erhalten werden, welches anschließend mit Ammoniak-Gas zu ADN und Harnstoff reagiert:



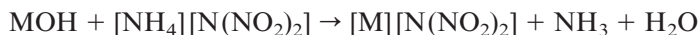
Nach einem neueren Verfahren kann ADN auch sehr umweltschonend (ohne den Einsatz chlorierter organischer Lösungsmittel) durch direkte Nitrierung von Salzen (Kalium- oder Ammonium-) der Sulfaminsäure (Amidosulfonsäure,  $H_2N-SO_3H$ ) mittels Nitriersäure ( $HNO_3/H_2SO_4$ ) hergestellt werden:



Die Sulfaminsäure wiederum kann einfach aus Harnstoff und Pyroschwefelsäure (Dischwefelsäure) gewonnen werden:



Die Überführung in verschiedene Metallsalze des ADN gelingt leicht durch direkte Umsetzung mit den entsprechenden Metallhydroxiden:

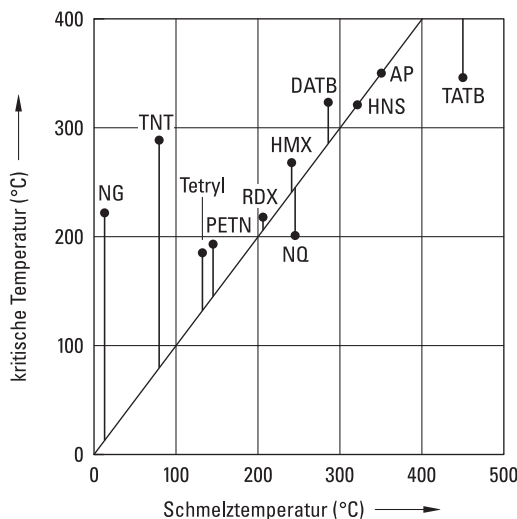


## 10.3 Verarbeitung

Die meisten militärisch genutzten Explosivstoffe sind unter Normalbedingungen feste Substanzen, die technisch als Granulat anfallen. Diese Granulate werden dann mit anderen Explosivstoffen und energetischen (z. B. Binder, Plastifizierungsmittel) oder nicht-energetischen Additiven (Antioxidantien, Befeuchter, Wax) gemischt und dann durch eines der folgenden technischen Verfahren in ihre endgültige Form gebracht:

1. Schmelzen, meist unter Vakuum,
2. Pressen, oft unter Vakuum,
3. Extrudieren bei hohen Drücken.

Das **Schmelzen** ist eines der ältesten Verarbeitungsverfahren und basiert eigentlich immer auf Formulierungen, die TNT als schmelzgießbare Komponente und RDX oder HMX als energetischen Füllstoff enthalten. Letztendlich ist dies der Grund, warum auch heute noch TNT so häufig eingesetzt wird. TNT schmilzt bei ca. 80 °C und hat mit 240 °C einen sehr hohen Flammpunkt (Abb. 116). Bei RDX und HMX



**Abb. 116** Schmelztemperaturen und kritische Temperaturen einiger energetischer Verbindungen. [Diese Abbildung wurde in leicht veränderter Form nach einer Vorlage von Herrn Prof. Dr. Manfred Held und mit dessen freundlicher Genehmigung erstellt.]

liegen die Schmelz- und Zersetzungspunkte dagegen sehr dicht beieinander, während sich wieder andere energetische Verbindungen wie NQ oder TATB weit unter ihrem abgeschätzten Schmelzpunkt zersetzen (Abb. 116).

Die Nachteile des Schmelzverfahrens sind, dass oft die erzielten Dichten geringer sind als beim Pressen oder Extrudieren. Darüber hinaus können beim Abkühlen Risse im Explosivstoff auftreten, die die Leistung und Empfindlichkeit negativ beeinflussen.

Beim **Pressen**, was meistens auch unter Vakuum durchgeführt wird, werden in der Regel Pulver eingesetzt. Der Vorteil gegenüber dem Schmelzen sind die niedrigeren Temperaturen, allerdings ist dieses Verfahren auch gefährlicher, weshalb es immer automatisiert oder unter Fernbedienung ausgeführt wird. Auch nachfolgendes mechanisches Bearbeiten der fertigen Explosivstoff-Blöcke ist relativ gefährlich und sollte immer unter Fernbedienung erfolgen.

Das **Extrudieren** wird in der Regel mit Schneckenextrudern, wie sie aus der Kunststoffindustrie bekannt sind, durchgeführt. Hierbei werden der Explosivstoff und ein polymerer Binder vorgemischt und dann durch den Extruder gemischt, komprimiert und unter hohem Druck durch ein kleines Loch extrudiert. Dieses Verfahren eignet sich besonders zur Herstellung polymer-gebundener Explosivstoffe (PBXs).

# 11 Der sichere Umgang mit energetischen Materialien im Labor

## 11.1 Allgemeines

Ein chemisches Forschungslabor unterscheidet sich in vielerlei Hinsicht von einer industriellen Produktionsstätte. Zum einen werden sehr viel kleinere Mengen an energetischen Materialien gehandhabt, zum anderen kennt man in der Forschung die Eigenschaften von neuen Verbindungen noch gar nicht und muss daher besonders vorsichtig mit diesen umgehen. Eine der wichtigsten Merkregeln lässt sich aus der „Faustregel“ ableiten, die einen Zusammenhang zwischen dem Abstand  $D$  (in m), der eine Überlebenschance bietet und der Masse  $w$  (in kg) an Explosivstoff herstellt, wobei für typische sekundäre Explosivstoffe bei größeren Abständen die Proportionalitätskonstante etwa  $2 \text{ m kg}^{-0.33}$  ist:

$$D = c w^{0.33} \approx 2 w^{0.33}$$

Wichtig ist, dass sich diese Abschätzung lediglich auf den Druck bzw. Impuls der Schockwelle bezieht und die Splitterwirkung (von z. B. verdämmten Ladungen, Abzugsscheiben im Labor, Glas des Reaktionskolbens) *nicht* berücksichtigt.

Für das sichere Arbeiten mit hochenergetischen Materialien auch im chemischen Labor gilt daher:

- die zu verwendenden Mengen so gering wie möglich halten,
- den Abstand vom Experiment maximal halten (gefüllte Kolben nicht mit der Hand sondern einer gut passenden Zange oder Klammer transportieren),
- wenn möglich, speziell bei größeren Ansätzen, mechanische Manipulatoren verwenden,
- Kolben nie mit der Hand umschließen (verdämmende Wirkung),
- Schutzkleidung (Handschuhe, Leder- oder Kevlar-Weste, Gehörschutz, Gesichtsschutz) verwenden.

Darüber hinaus muss man stets bedenken, dass primäre Explosivstoffe aufgrund ihrer höheren Sensitivität zwar viel gefährlicher sind in der Handhabung bezüglich der Wahrscheinlichkeit, dass sie ungewollt initiiert werden können, dass aber die Leistung von sekundären Explosivstoffen viel größer ist und letztere im Falle einer Initiierung auch viel größeren Schaden anrichten als die primären.

Bezüglich der Erforschung neuer energetischer Materialien ist sicher eine gute Faustregel, alle Versuche zur Synthese zuerst im 250 mg-Maßstab durchzuführen

und dann sämtliche Sensitivitätswerte zu ermitteln (Schlag-, Reibe- und elektrostatische Empfindlichkeit, thermische Stabilität). Erst wenn all diese Daten bekannt sind, kann man daran denken, die Synthese eventuell auch im 1–5 g-Maßstab durchzuführen. Danach sollten unbedingt weitere Tests bzgl. der Langzeitstabilität (DSC, Langzeit-Wärmefluss-Messungen usw.) durchgeführt werden.

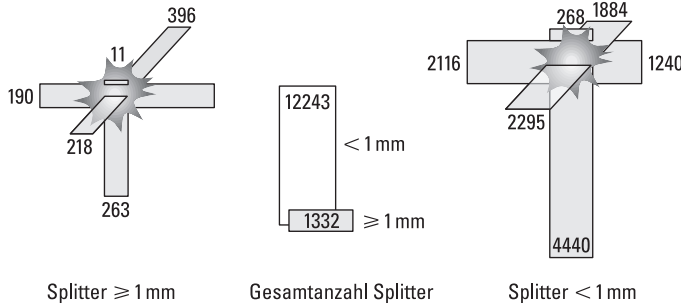
## 11.2 Persönliche Schutzausrüstung

Zusätzlich zu der Kleidung die jede Chemikerin/jeder Chemiker immer im Labor tragen sollte (Laborkittel, Schutzbrille, feste Schuhe, nichtbrennbare-Kleidung) kann man sich natürlich durch zusätzliche Schutzkleidung beim Umgang mit *kleinen* Mengen (s. o.) an Explosivstoffen weiter schützen. Hierzu zählen:

- geeignete Schutzhandschuhe (s. u.),
- Kevlar<sup>®</sup>-Handgelenkschützer,
- Vollvisier-Gesichtsschutz mit Polycarbonatscheibe (zu tragen über der normalen Schutzbrille),
- Ohrenschützer (Kapselgehörschützer),
- Schuhe mit leitfähiger Sohle gegen elektrostatische Aufladung (wichtig ist natürlich darauf zu achten, dass auch der Fußboden leitfähig und geerdet ist),
- Lederschutzmantel (aus mindestens 2 mm dickem Leder) oder Kevlar-Schutzweste mit Unterleibsschutz.

Ferner sollten niemals Metallspatel sondern ausschließlich Spatel aus leitfähigem Kunststoff verwendet werden. Darüber hinaus ist darauf zu achten, dass die Laborgeräte aber auf jeden Fall die Gefäße zur Lagerung von energetischen Materialien ebenfalls aus leitfähigem Kunststoff beschaffen sind.

Verletzungen an der Hand sind eine der häufigsten Unfallverletzungen in Laboren, in denen mit energetischen Materialien gearbeitet wird. Schutzhandschuhe gibt es aus verschiedenen Materialien. Zusätzlich zum Schutzeffekt müssen aber immer auch die Anforderungen wie Feinfühligkeit und die Griffsicherheit mit berücksichtigt werden. Bezüglich der besten Beschaffenheit von Schutzhandschuhen gibt es verschiedene Ansichten. Einige Chemikerinnen und Chemiker bevorzugen dicke Lederhandschuhe (Schweißerhandschuhe), andere wiederum Kevlar-Handschuhe. Nach DIN EN 388 (mechanische Risiken) werden Schutzhandschuhe bzgl. ihres Schnittschutzes in drei Kategorien eingeteilt (I = gering, II = mittel, III = hoch). Auf jeden Fall sollte man immer Handschuhe der Klasse III wählen. Einen relativ guten Schutz beispielsweise bietet die Kombination von zwei Paar Handschuhen: ein eng an der Hand anliegendes Paar aus Kevlar<sup>®</sup> ARMOR (eine von der DuPont entwickelte Faser) bzw. Kevlar<sup>®</sup> ES Handschuhen und darüber ein zweites Paar aus Kevlar<sup>®</sup> mit einer eingewobenen Stahlseele und PVC-Noppen bzw. -Beschichtung auf der Handinnenseite.



**Abb. 117** Größen- und richtungsabhängige Splitterverteilung nach Explosion einer Menge von 1 g  $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$  in einem 10-ml-Glaskolben.

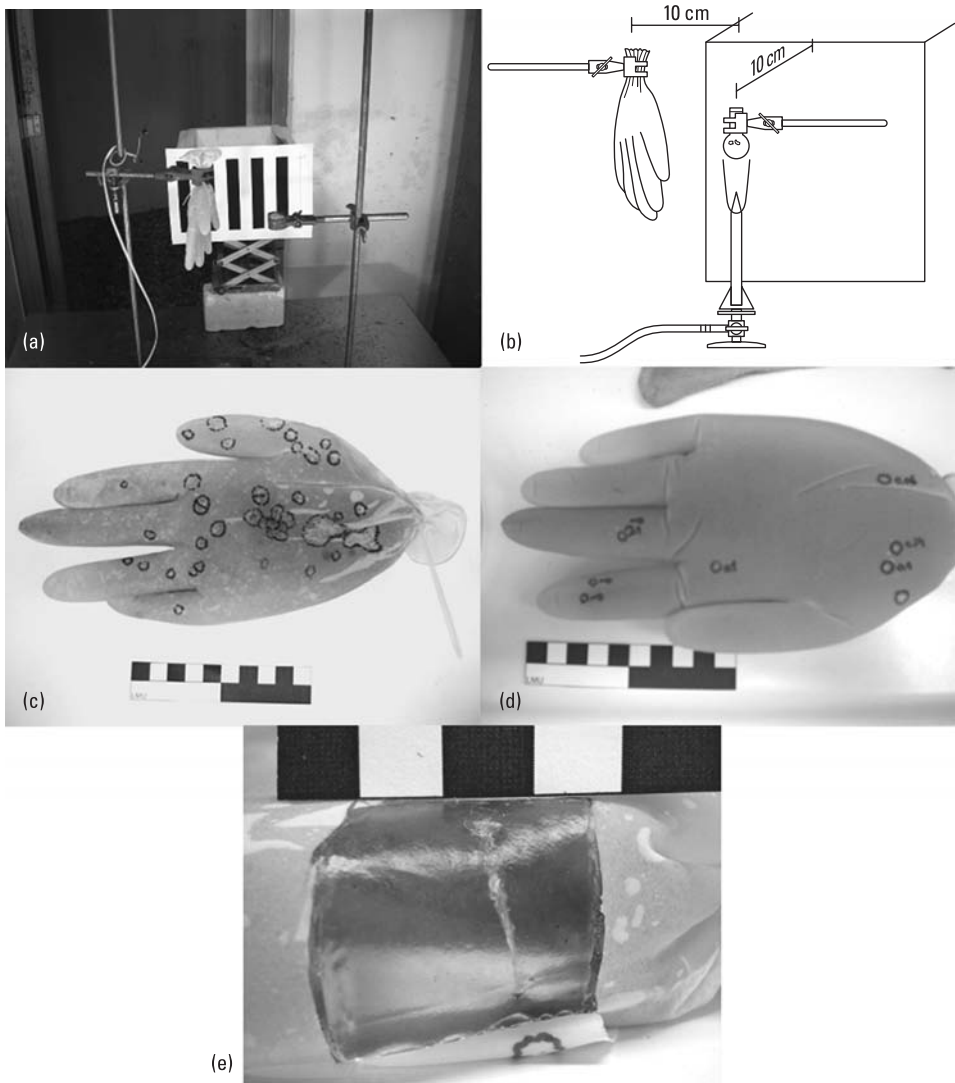
Zur Abschätzung des Schutzes bei einer Explosion wurden verschiedene Tests vorgeschlagen [66]. Beispielsweise wurde die Explosion von 1 g Bleiazid in einem 10 ml-Glaskolben untersucht. Die Ergebnisse der Splitterverteilung (größen- und richtungsabhängig) ist in Abbildung 117 dargestellt.

Abbildung 118 zeigt einen typischen Versuchsaufbau zur Untersuchung der Schutzwirkung verschiedener Handschuhe. Teilbilder a und b zeigen den Versuchsaufbau.

**Tab. 51** Splitteranzahl und Penetrationstiefe bei verschiedenen Handschuhen (Versuchsaufbau s. Abb. 117a und b).

	unge- schützte Hand	Kevlar®- Handschuh	Kevlar®- Handschuh mit Stahl-Seele	Kevlar®- Handschuh mit Stahlverstärkung	Leder Schweißer- handschuh					
	Exp. I	Exp. I	Exp. II	Exp. I	Exp. II	Exp. I	Exp. II			
<b>Anzahl der Splitter</b>										
im	≥ 1 mm	0	10	13	17	18	10	14	5	4
Handschuh	< 1 mm	4	45	12	38	16	8	21	18	13
	gesamt	4	55	25	55	32	18	35	23	17
in der	≥ 1 mm	30 <sup>a</sup>	14 <sup>b</sup>	13	3	2	0	1	1 <sup>c</sup>	0
Hand	< 1 mm	20	0	5	3	0	2	1	1	0
	gesamt	50	14	18	6	2	2	2	2	0
<b>Prozentuale Splitterverteilung</b>										
im	≥ 1 mm	0%	5%	9%	7%	9%	5%	6%	3%	2%
Handschuh	< 1 mm	0%	4%	1%	3%	1%	1%	2%	1%	1%
	gesamt	0%	2%	2%	4%	2%	1%	2%	1%	2%
in der	≥ 1 mm	13%	9%	9%	1%	1%	0%	0%	1%	0%
Hand	< 1 mm	1%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
	gesamt	3%	1%	1%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
<b>Eindringtiefe (mm)</b>										
tiefste		15.0	7.0	8.6	5.0	6.0	1.0	6.0	5.0	—
Mittelwert		4.9	2.5	2.8	1.8	3.8	0.8	4.5	4.0	—

<sup>a</sup> 5 Splitter > 5 mm; <sup>b</sup> 1 Splitter hat den gesamten Handteller durchdrungen; <sup>c</sup> 1 Splitter > 5 mm



**Abb. 118** Versuchsaufbau zur Untersuchung verschiedener Schutzhandschuhe, scale unit 1 cm.

aufbau mit einer Hand (Gelatine in Einmalhandschuh) im Abstand von 10 cm vom 10 ml-Glaskolben mit 1 g  $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ . Abbildung 118 c zeigt die Einschüsse in einer ungeschützten Hand, während Abb. 118 d die Splitterwirkung auf eine mit einem Kevlar®-Handschuh geschützte Hand zeigt. In Abb. 118 e erkennen wir die tiefe Penetration eines Glassplitters vergrößert (aus Abb. 118 d unten rechts) trotz des Kevlar-Schutzes.

Tabelle 51 zeigt die Penetrationstiefen von Glassplittern bei verschiedenen Handschuhtypen und an einer ungeschützten Hand zum Vergleich.

## 11.3 Laborausstattung

Zusätzlich zu der oben diskutierten persönlichen Schutzausrüstung kann man/muss man das Labor aber auch entsprechend den Sicherheitsstandards ausstatten. Neben allen Anforderungen, denen jedes chemische Labor entsprechen muss, sollte speziell auf die folgenden Dinge geachtet werden:

- leitfähige Fußbodenbeschichtung mit Erdung,
- Luftfeuchtigkeit über 60 %, besser 70 % (mit Hilfe eines Luftbefeuchters, speziell im Winter in zentralgeheizten Räumen),
- kurzzeitige „Zwischenlagerung“ von Mindermengen an energetischen Materialien in geeigneten Schutzbehältern,
- Lagerung größerer Mengen an energetischen Materialien in speziell dafür ausgelegten Lagerräumen, nicht im Labor,
- getrennte Kühlschränke/Kühlräume für Oxidatoren ( $\text{HNO}_3$ , NTO,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , MON) und Treibstoffe (MMH, UDMH),
- mechanische Manipulatoren für die Handhabung größerer Mengen an energetischen Materialien,
- Autoklavenkammer bzw. Bunker für die Durchführung verschiedener Tests (Koenen-Test, Detonationsgeschwindigkeit, ...).





## 12 Die Zukunft hochenergetischer Materialien

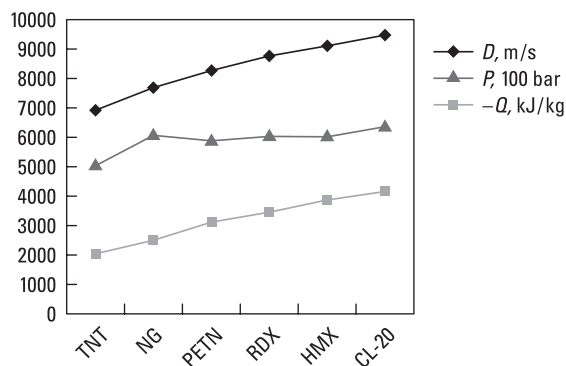
Seit der Einführung von Nitroglycerin als Explosivstoff durch Alfred Nobel im Jahr 1867 in der Form von Dynamit sind große Fortschritte bei der Steigerung der Leistung und Reduzierung der Empfindlichkeiten von hochenergetischen Materialien gemacht worden (Abb. 119). Allerdings sind die meisten der heute verwendeten Formulierungen über ein halbes Jahrhundert alt und entsprechen in vielerlei Hinsicht nicht mehr den Anforderungen der heutigen Zeit, speziell im Hinblick auf Leistung, Kollateralschäden, Toxizität und Umweltverträglichkeit und dem Einsatz in bestimmten Spezial-Operationen.

Energetische Materialien werden meist in Explosivstoff- oder als Treibstoff-Formulierungen eingesetzt. Wie wir bereits kennen gelernt haben, gibt es verschiedene Parameter, die die Leistung von Explosivstoffen und Treibstoffen charakterisieren und bei der Konzeption neuer energetischer Materialien wichtig sind. Hierzu zählen hohe Dichten ( $\rho$ , etwas weniger wichtig bei Treibladungspulvern), gute Sauerstoffbilanz ( $\Omega$ ) und hohe Detonations- und Verbrennungstemperaturen (nicht bei Treibladungspulvern). Allerdings sind Substanzen, die zum Einsatz als sekundäre Explosivstoffe geeignet sind, nicht immer geeignet für den Einsatz als Treibstoffe und umgekehrt. Während die Leistung von Explosivstoffen besonders durch die Explosionswärme ( $Q_{C-J}$ ), den Detonationsdruck ( $p_{C-J}$ ) und die Detonationsgeschwindigkeit ( $D$ ) gekennzeichnet ist, zeichnen sich gute Raketentreibstoffe am besten durch einen großen spezifischen Impuls ( $I_{sp}$ ) und Schub ( $F$ ) aus. Für Treibladungspulver sind neben einem ebenfalls hohen spezifischen Impuls eine niedrige Verbrennungstemperatur und ein möglichst hohes  $N_2/CO$ -Verhältnis der Reaktionsprodukte wünschenswert.

Wenn wir die Explosionswärme ( $Q_{C-J}$ ), den Detonationsdruck ( $p_{C-J}$ ) und die Detonationsgeschwindigkeit ( $D$ ) als Maß für die Leistung von Explosivstoffen ansehen, dann zeigt Abbildung 119 klar, dass seit der Entwicklung des Nitroglycerins große Fortschritte gemacht wurden.

Trotz dieser Fortschritte scheint es schwierig zu sein, mit konventionellen C-H-N-O-Explosivstoffen auf der Basis von Nitro- und Nitrato-Verbindungen die Leistung noch wesentlich steigern zu können. Dies liegt u. a. auch daran, dass klassische Explosivstoffe unter den folgenden drei Bedingungen leiden (Tab. 52):

1. sie sind nicht stickstoffreich (N-reich  $> 60\%$  N),
2. die Sauerstoffbilanz ist oft sehr stark negativ,
3. zum Erreichen einer guten Sauerstoffbilanz werden Mischungen verschiedener Explosivstoffe gebraucht.

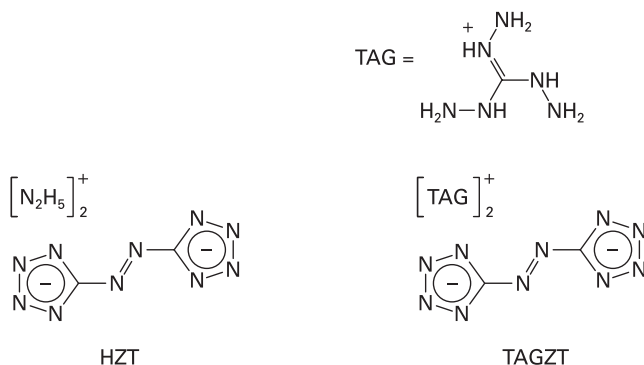


**Abb. 119** Leistung von Explosivstoffen ( $Q$ , Explosionswärme;  $D$ , Detonationsgeschwindigkeit;  $p$ , Detonationsdruck).

**Tab. 52** Stickstoffgehalt und Sauerstoffbilanz einiger konventioneller Explosivstoffe.

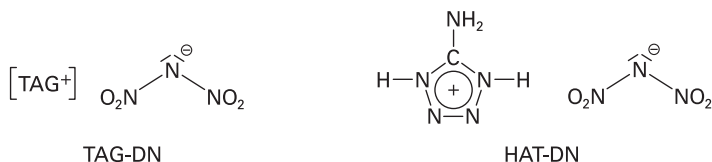
	Stickstoffgehalt / %	Sauerstoffbilanz / %
TNT	18.5	-73.9
PETN	17.7	-10.1
RDX	37.8	-21.6
HMX	37.8	-21.6

Neuere Forschung an stickstoffreichen Molekülen ( $N > 60\%$ ) hat gezeigt, dass diese Verbindungen oft aufgrund einer sehr viel positiveren Bildungsenthalpie ihren C-Analoga bzgl. ihres Energieinhaltes überlegen sind. Die erste Generation von stickstoffreichen Verbindungen wie Hydrazinium-Azotetrazolat (HZZT) und Triaminoguanidinium-Azotetrazolat (TAGzT) (Abb. 120) haben als erosionsarme Komponenten in Treibladungspulvern bereits breites Interesse geweckt. Allerdings waren sie aufgrund ihrer schlechten Sauerstoffbilanz nicht zum Einsatz als Hochleistungs-Explosivstoffe geeignet (Tab. 53).



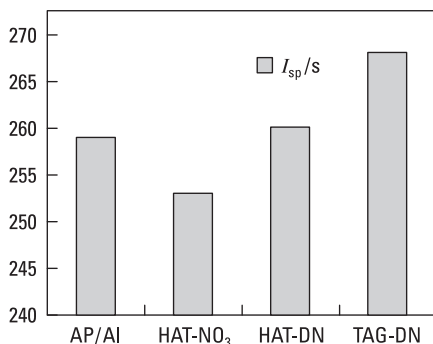
**Abb. 120** Strukturen von Hydrazinium-Azotetrazolat (HZZT) und Triaminoguanidinium-Azotetrazolat (TAGzT).

Mit der Einführung der zweiten Generation von stickstoffreichen Explosivstoffen, die aufgrund der Anwesenheit stark oxidierender Baugruppen jetzt auch eine (nahezu) ausgeglichene Sauerstoffbilanz aufweisen, könnte sich dies ändern. Beispiele hierfür sind die Verbindungen Triaminoguanidinium-Dinitramid (TAG-DN) und Aminotetrazolium-Dinitramid (HAT-DN) (Abb. 121, Tab. 50) [64, 65].



**Abb. 121** Strukturen von Triaminoguanidinium-Dinitramid (TAG-DN) und Aminotetrazolium-Dinitramid (HAT-DN).

TAG-DN und HZT sind daher potentiell gute Kandidaten für den Einsatz als Explosivstoffe. Andererseits sind Verbindungen mit guter Sauerstoffbilanz auch geeignet um als Komponenten in Raketentreibstoffen eingesetzt zu werden. Eine Steigerung des spezifischen Impulses  $I_{\text{sp}}^*$  um nur 20 s sollte geeignet sein, um die Nutzlast nahezu verdoppeln zu können. Abb. 122 zeigt die berechneten spezifischen Impulse (isobar,  $p = 70$  bar) für AP/Al (AP/Al) (70 : 30), HAT-NO<sub>3</sub>, HAT-DN und TAG-DN.

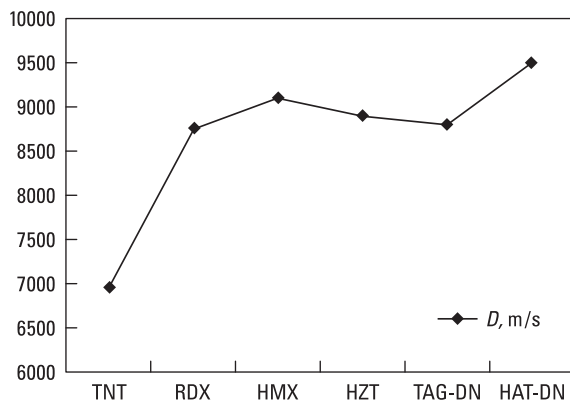


**Abb. 122** Berechnete spezifische Impulse ( $I_{\text{sp}}^*/s$ ) für AP/Al (70 : 30), HAT-NO<sub>3</sub>, HAT-DN und TAG-DN (isobare Verbrennung bei  $p = 70$  bar).

**Tab. 53** Stickstoffgehalte und Sauerstoffbilanzen von N-reichen Verbindungen der ersten und zweiten Generation.

	Stickstoffgehalt / %	Sauerstoffbilanz / %
1. Generation		
HZT	85	−63
TAGZT	82	−73
2. Generation		
TAG-DN	57	−18
HAT-DN	58	0

Die berechneten Detonationsgeschwindigkeiten der 2. Generation von stickstoffreichen Verbindungen als einem der Kriterien für die Leistung von Explosivstoffen übertreffen nicht nur die Werte der 1. Generation, sondern im Fall des HZT auch die von RDX und HMX (Abb. 123).



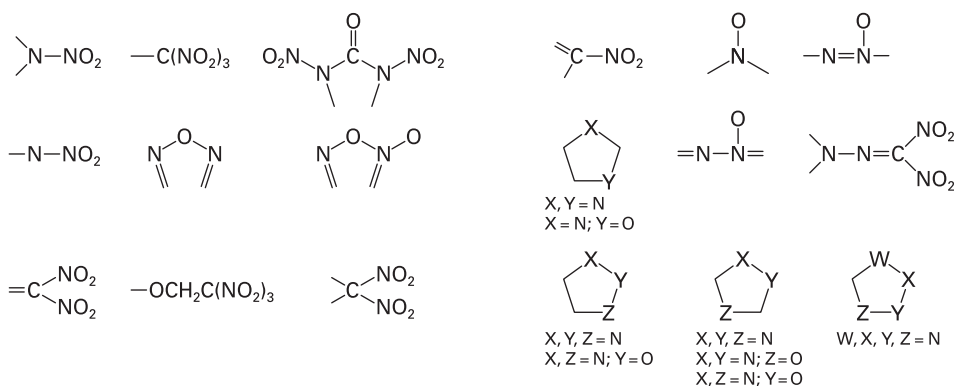
**Abb. 123** Detonationsgeschwindigkeiten ( $D$ ) von klassischen CHNO- und stickstoffreichen Explosivstoffen.

Mögliche Richtungen, in die die Forschung der Zukunft gehen könnte (Tab. 54) sind:

1. metallisierte stickstoffreiche Verbindungen mit positiver Sauerstoffbilanz,
2. metastabile Poly-Stickstoff Element-Modifikationen und polymeres  $N_2O$ ,
3. Organometall-Verbindungen mit stickstoffreichen oder poly-N-Ligandsystemen,
4. Bor-Stickstoff-Verbindungen mit guter Sauerstoffbilanz,
5. Substitution des Sauerstoffs (der  $-NO_2$ -Gruppen) durch Fluor ( $-NF_2$ -Gruppen),
6. neue, bessere und Perchlorat-freie Oxidatoren,
7. neue synthetische, energiereiche Polymere als Ersatz für Nitrocellulose,
8. effektivere, Cl- und Peroxid-haltige Agent-Defeat-Wirkstoffe,
9. Nanomaterialien (Kohlenstoff-Nanotubes),
10. reaktive Materialien (reactive structures) und reaktive Fragmente (reactive fragments),
11. Beseitigung von Alterungsproblemen von AL-Nanopartikeln (ALEX),
12. Down-Scaling (bei gleicher Leistung) von Gefechtsköpfen (4 : 1) und Torpedos (2 : 1) durch Super-High-Explosives,
13. neue High Energy Dense Oxidizers (HEDO) (Abb. 124),
14. Säuren- und Basen-stabile Triazol-vernetzte Binder.

**Tab. 54** Zukünftige Forschungsrichtungen.

Bedarf	mögliche Lösung	Forschung
„Downsizing“ von Gefechtsköpfen 4 → 1	Steigerung von $\Delta U_{\text{ex}}$ : heute: 5–6 kJ g <sup>-1</sup> Zukunft: 10–20 kJ g <sup>-1</sup> bis zu 75% der Masse eines Gefechtskopfes werden „verschwendet“ (Struktur-Material)	Super-High-Explosivstoffe, neuartige HEDMs: poly-N, poly-N <sub>2</sub> O reaktive Fragmente: Thermite, Al-PTFE-Komposite, Al-Zn-Zr-, Al-W- und Al-U-Legierungen
UxV's	Steigerung von $\Delta U_{\text{ex}}$ : heute: 5–6 kJ g <sup>-1</sup> Zukunft: 10–20 kJ g <sup>-1</sup> Verschmelzen von Gefechtskopf und Waffe in einem „no-return“-System	Super-High-Explosivstoffe, neuartige HEDMs: poly-N, poly-N <sub>2</sub> O reactive structures: novel materials
Kampf gegen chemische WMDs	ADWs	Peroxide, Ozon, Cl-haltige Verbindungen, Hypochlorite
effizientere Treibstoffe	nano	Beseitigung von Alterungsproblemen, Coating mit stark oxidierenden Gruppen (Pernitroalkohole)
Perchlorat-freie Oxidatoren	neue HEDOs	high-Nitro-, Peroxo-Gruppen
spezielle GWT-Missionen	Thermobare Systeme, Fuel-Air-Explosives (FAE)	coated nano-aluminierte Wirkstoffe, stark endotherme Flüssigkeiten

**Abb. 124** Energetische Bausteine (synthons) für „advanced oxidizers“.



# 13 Verwandte Themen

## 13.1 Thermobare Waffen

Es gibt zwei verwandte Waffensysteme in dieser Kategorie: Die thermobaren Waffen und die Fuel-Air-Systeme, zu Deutsch auch Aerosolbomben (FAE, Brennstoff-Luft-Explosivstoffe). Beide arbeiten mit dem gleichen Prinzip.

Eine **Aerosolbombe**, (**Fuel-Air Explosive (FAE)** oder Fuel-Air Bomb), ist eine Waffe, deren Wirkung auf der Zündung einer als Aerosol oder Staubwolke verteilten Substanz ohne enthaltenes Oxidationsmittel beruht. Eine FAE-Bombe besteht aus einem Behälter mit einer brennbaren Substanz (z. B. Ethylenoxid). Zur Zündung werden zwei Sprengladungen verwendet: Durch die erste Sprengung wird der Brennstoff fein in der Luft verteilt, das Aerosol entsteht. Danach, typischerweise ca. 150 Millisekunden später wird die Aerosolwolke entzündet, wobei sich hoher Druck in alle Richtungen ausbreitet.

Die bei der Verpuffung entstehende Druckwelle ist zwar wesentlich schwächer als die eines vergleichbaren Sprengstoffes wie z. B. RDX, allerdings erfolgt die Verpuffung fast gleichzeitig in einem großen Volumen von 10–50 m Durchmesser. Der Brennstoff kann in Höhlensysteme, Tunnel oder Bunker eindringen, was diese Waffen auch für Ziele im GWT, gegen die konventionelle Sprengkörper wegen der mangelnden Druckwirkung nur eingeschränkt effektiv sind, wirksam macht. Außerdem hält die Druckwirkung wesentlich länger an als bei einem konventionellen Sprengstoff. Darüber hinaus haben Aerosolbomben eine wesentlich stärkere Hitzewirkung als konventionelle Sprengladungen. Das macht diese Bombe effektiver für die Tötung von Menschen und Zerstörung anderer Weichziele wie u. a. ungepanzerter Fahrzeuge.

Die Explosion entzieht der Luft Sauerstoff, weil der Sprengsatz kein eigenes Oxidationsmittel enthält, sondern dafür den vorhandenen Luftsauerstoff verwendet. Dies ist aber nicht die tödliche Wirkungsweise der Aerosolbomben. Vielmehr ist der zu beobachtende Erstickungstod eine Folge einer Aerosolbombe. Der Grund liegt aber nicht im Sauerstoffmangel an sich, sondern an Verletzungen der Lunge, einem sogenannten Barotrauma. Die Phase des Unterdrucks, die nach der Phase positiven Drucks entsteht (s. Kap. 2.2) bewirkt eine Expansion der Luft in der Lunge, was zu entsprechenden Schäden führen kann. Die Eigenheiten einer Aerosolbombe – lange, relativ flache Druckwelle mit entsprechend ausgeprägter Druckabfallflanke sowie der Verbrauch von atmosphärischen Sauerstoff – begünstigen dabei diese Wirkung.



Bei den **thermobaren Waffen** wird zusätzlich zu einer „normalen“ Explosion eine brennbare Substanz (z. B. Al) mit wenig oder keinem Oxidationsmittel (z. B. Sauerstoff) in der Luft verteilt, die sich durch die Explosion sofort entzündet. Dadurch wird der Effekt der ursprünglichen Explosion verstärkt, um eine noch größere Hitze- und eine längere Druckwirkung zu erreichen.

Der anfänglichen Druckwelle und dem damit verbundenen Unterdruck folgt eine Phase, in der durch die Explosion entstandene Unterdruck einen Fluss der umgebenden Luft zum Zentrum der Explosion hin bewirkt. Die verdrängte, nicht-explodierte, brennende Substanz wird durch den Unterdruck angesaugt, dringt dabei in alle nicht luftdicht verschlossenen Objekte (Höhlen, Bunker, Tunnel) ein und verbrennt diese. Erstickung und innere Schäden können bei Mensch und Tier auftreten, die sich außerhalb des Radius der sofortigen Einäscherung befinden; z. B. in tieferen Tunneln, als Resultat der Druckwelle, der Verbrennung des Sauerstoffes oder des folgenden Unterdruckes.

Wie schon oben gesagt, enthalten thermobare Waffen Monopropellants oder sekundäre Explosivstoffe und energetische Partikel. Bei den energetischen Partikeln kann es sich um Bor, Aluminium, Silicium, Titan, Magnesium, Zirkonium, Kohlenstoff oder auch Kohlenwasserstoffe handeln. Der wesentliche Vorteil thermobarer Systeme ist, dass diese große Mengen an Wärme und Druck freisetzen, oft mehr als reine sekundäre Explosivstoffe.

Anstelle von Monopropellants können in thermobaren Wirksystemen auch sehr stark alumierte sekundäre Explosivstoffe eingesetzt werden. Beispielsweise wird RDX mit einem Binder und einem großen Anteil an Aluminium (fuel rich) verwendet. In der Forschung befinden sich auch energetische Polymere, die dann ebenfalls metallisiert zu Anwendung kommen sollen.

Bei thermobaren Waffen erfolgt die erste anaerobe Detonation im Mikrosekunden-Bereich, gefolgt von einer postdetonativen ebenfalls anaeroben Verbrennungsreaktion im einige Hundert Mikrosekunden-Bereich. Erst dann tritt postdetonative aerobe Verbrennung ein, die mehrere Millisekunden dauert und starke Wärmestrahlung bei nur geringem Schockwellendruck (ca. 10 bar) liefert.

Die nachstehende Beziehung liefert eine konservative Abschätzung für den Abstand von der Zündung einer thermobaren Waffe, bei dem die entwickelte Wärme und Druckwelle noch größeren Schaden anrichten kann. Hierbei ist  $D$  der Abstand (in Meter),  $C$  eine Konstante ( $0.15 \text{ kg}^{-0.33} \text{ s}^{0.66} \text{ m}^{0.33}$  für einen angenommenen Überdruck von 70 mbar),  $n$  der sogenannte Ausbeutefaktor aus der Verbrennung (normalerweise angenommen mit 0.1) und  $E$  die bei der Explosion und Verbrennung freigesetzte Energie (in J).

$$D = C(n E)^{0.33}$$

Wenn wir die Energie  $E$  durch „ $m Q$ “ ersetzen, wobei  $m$  die Masse an verwendetem energetischem Material (in kg) und  $Q$  die Verbrennungswärme (in  $\text{J kg}^{-1}$ ) ist, erhalten wir für den kritischen Abstand:

$$D = 0.15 \text{ kg}^{-0.33} \text{ s}^{0.66} \text{ m}^{0.33} (0.1 \text{ m Q})^{0.33}$$

Thermobare Waffen sind als Bomben oder auch als schultergestützte mobile Systeme einsetzbar. Es gibt zwei Einsatzgebiete, bei denen die thermobaren Waffen, anderen Systemen überlegen sind:

- Kampfeinsätze gegen Höhlen-, Tunnel- und andere schwer zugängliche und tief eingeschlossene Ziele (HDBTs, hard and/or deeply buried Targets),
- zum Kampf und der Zerstörung von chemischen und biologischen (CB) Waffen durch die starke Hitzewirkung (s. auch Kap. 13.2).

Kurz zusammengefasst kann man sagen, dass es sich bei thermobaren Waffen um stark mit Aluminium angereicherte (highly aluminized) sekundäre Explosivstoffe (HE) handelt.

## 13.2 Agent-Defeat-Waffen

Bei den Agent-Defeat-Waffen oder auch Agent Defeat Warheads (ADW) handelt es sich um aus der Luft lieferbare Gefechtsköpfe, die zum Kampf gegen chemische und biologische (CB) Massenvernichtungswaffen (weapons of mass destruction, WMD) eingesetzt werden können und dabei den Kollateralschaden möglichst gering halten. Solche Begleitschäden können dann weitgehend minimiert werden, wenn nach dem Angriff auf chemische oder biologische Waffensysteme, deren Wirkstoffe möglichst umgehend zerstört bzw. neutralisiert werden, bevor sie sich in der Umwelt verteilen können.

Ein ADW ist daher ähnlich wie ein Multiprojektil-Gefechtskopf (s. Kap. Hohlladungen) aufgebaut, der zusätzlich mit einer thermobaren Waffe kombiniert ist (s. Kap. 13.1). Nach Penetration der chemischen oder biologischen Waffensysteme werden die Wirkstoffe dann durch die große Hitzewirkung der thermobaren Explosion zerstört. Zusätzlich enthalten einige ADWs auch Cl-freisetzende Systeme, die eine weitere oxidative Zerstörung vor allem der biologischen Kampfstoffe ermöglichen. Andere chemische Verbindungen, die zum Kampf gegen biologische Wirkstoffe geeignet sind enthalten neben Chlor auch Peroxid- und Hypochlorid-Gruppen.



# 14 Literatur

## Weiterführende Literatur

### Allgemein

- Akhavan, J., *The Chemistry of Explosives*, 2. Auflage, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2004**.
- Bailey, A., S. G. Murray, *Explosives, Propellants & Pyrotechnics*, Brassey's, London, **1989**.
- Cook, J. R., *The Chemistry and Characteristics of Explosive Materials*, 1. Auflage, Vantage Press, New York, **2001**.
- Dolan, J. E., S. S. Langer (Hrsg.), *Explosives in the Service of Man*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1997**.
- Fair, H. D., R. F. Walker, *Energetic Materials*, Vol. 1 & 2, Plenum Press, New York, **1977**.
- Fedoroff, B. T., H. A. Aaronson, E. F. Reese, O. E. Sheffield, G. D. Clift, *Encyclopedia of Explosives*, U. S. Army Research and Development Command (TACOM, ARDEC) Warheads, Energetics and Combat Support Center, Picatinny Arsenal, New Jersey, **1960**.
- Fordham, S., *High Explosives and Propellants*, 2<sup>nd</sup> edn., Pergamon Press, Oxford, **1980**.
- Jonas, J. A., W. P. Walters, *Explosive Effects and Applications*, Springer, New York, **1998**.
- Klapötke, T. M. (Hrsg.), *High Energy Density Materials*, Structure and Bonding, Vol. 125, Springer, Berlin, **2007**.
- Klapötke, T. M., in E. Riedel (Hrsg.), *Moderne Anorganische Chemie*, 3. Aufl., Kap. 1, Nichtmetallchemie, Walter de Gruyter, Berlin, **2007**.
- Köhler, J., R. Meyer, A. Homburg, *Explosivstoffe*, 10. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- Kubota, N., *Propellants and Explosives*, Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.
- Olah, G. A., D. R. Squire, *Chemistry of Energetic Materials*, Academic Press, San Diego, **1991**.
- Urbanski, T., *Chemistry and Technology of Explosives*, Vol. 1–4, Pergamon Press, Oxford, **1964/1984**.

### Synthesechemie

- Agrawal, J. P., R. D. Hodgson, *Organic Chemistry of Explosives*, Wiley, Hoboken, NJ, **2007**.
- Ang, H. G., G. Santhosh, *Advances in Energetic Dinitramides*, World Scientific, New Jersey, London, Singapore, **2007**.
- Bailey, P. D., K. M. Morgan, *Organonitrogen Chemistry*, Oxford Science Publications, Oxford, **1996**.
- Boyer, J. H., *Nitroazoles*, VCH, Weinheim, **1986**.
- Feuer, H. *Nitrile Oxides, Nitrones, and Nitronates in Organic Synthesis*, Wiley, Hoboken, NJ, **2008**.
- Feuer, H., A. T. Nielsen, *Nitro Compounds*, VCH, Weinheim, **1990**.
- Hammerl, A., T. M. Klapötke, *Pentazoles*. In: *Comprehensive Heterocyclic Chemistry III*, A. R. Katritzky, C. A. Ramsden, E. F. V. Scriven, R. J. K. Taylor (Hrsg.), Elsevier, Oxford, **2008**; Vol. 6, S. 739–758.
- Ledgard, J. *The Preparatory Manual of Explosives*, 3. Auflage, J. B. Ledgard, **2007**.
- Nielsen, A. T., *Nitrocarbons*, VCH, Weinheim, **1995**.
- Ono, N., *The Nitro Group in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, New York, **2001**.

Torssell, K. B. G., *Nitrile Oxides, Nitrones, and Nitronates in Organic Synthesis*, VCH, Weinheim, **1988**.

### **Detonations-Physik**

Dremin, A. N., *Toward Detonation Theory*, Springer, Berlin, **1999**.

Fickett, W., W. C. Davis, *Detonation Theory and Experiment*, Dover Publications, Mineola, New York, **1979**.

Hidding, B., *Untersuchung der Eignung von Silanen als Treibstoffe in der Luft- und Raumfahrt* (Diplomarbeit), UniBW München, **2004**.

Holian, B. L., M. R. Baer, D. Brenner, D. D. Dlott, A. Redondo, B. M. Rice, T. Sewell, C. A. Wight, *Molecular Dynamics Simulations of Detonation Phenomena*, ITRI Press, Laurel, MD, **2004**.

Lieberman, M. A., *Introduction to Physics and Chemistry of Combustion*, Springer, Berlin, **2008**.

Penney, W. G., G. Taylor, H. Jones, et al., *Proc. Royal Soc.* **1950**, 204 A, 3.

Zel'dovich, Y. B., Y. P. Raizer, *Physics of Shock Waves and High-Temperature Hydrodynamic Phenomena*, Dover, Mineola, New York, **2002**.

### **Pyrotechnika**

Conkling, J. A., *Chemistry of Fireworks*, Marcel Dekker, New York, **1985**.

Hardt, A. P., *Pyrotechnics*, Pyrotechnica Publications, Post Falls, **2001**.

Koch, E.-C., *Journal of Pyrotechnics* **2002**, 15, 9–23.

Koch, E.-C., *Journal of Pyrotechnics* **2005**, 21, 39–50.

Koch, E.-C., *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* **2001**, 26(1), 3–11.

Koch, E.-C., *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* **2002**, 27(5), 262–266.

Koch, E.-C., *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* **2002**, 27, 340.

Koch, E.-C., *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* **2004**, 29(2), 67–80.

Koch, E.-C., *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* **2006**, 31(1), 3–19.

Koch, E.-C., *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* **2008**, 33(3), 165–176.

Koch, E.-C., *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* **2008**, 33(5), 333–335.

Russell, M. S., *The Chemistry of Fireworks*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2000**.

### **Materialeigenschaften**

Teipel, U. (Hrsg.), *Energetic Materials*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.

### **Technologie – Ingenieurwissenschaften**

Cooper, P. W., S. R. Kurowski, *Technology of Explosives*, Wiley-VCH, New York, **1996**.

Cooper, P. W., *Explosives Engineering*, Wiley-VCH, New York, **1996**.

### **Raketenantriebe und Treibstoffe**

Yang, V., T. B. Brill, W.-Z. Ren (Hrsg.), *Solid Propellant Chemistry, Combustion, and Motor Interior Ballistics*, Vol. 185, AAIA, Reston, VA, **2000**.

Schmidt, E. W., *Hydrazine and its Derivatives*, 2. Aufl., Band 1 und 2, Wiley, New York, **2001**.

Kubota, N., *Propellants and Explosives*, Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.

### **Waffenlehre**

Dathan, H., *Waffenlehre für die Bundeswehr*, Verlag WEU/Offene Worte, Bonn.

### **Test-Methoden**

Sućeska, M., *Test Methods for Explosives*, Springer, New York, **1995**.

**Computational Chemistry (Quantenmechanik)**

- Politzer, P., J. S. N. Murray, *Energetic Materials, Part 1: Decomposition, Crystal and Molecular Properties*, in: *Theor. Comput. Chem.*, Vol. 12, Elsevier, Amsterdam, **2003**.
- Politzer, P., J. S. N. Murray, *Energetic Materials, Part 2, Energetic Materials, Part 2: Detonation, Combustion*, in: *Theor. Comput. Chem.*, Vol. 13, Elsevier, Amsterdam, **2003**.
- Seminario, J. M., P. Politzer, *Modern Density Functional Theory: A Tool for Chemistry*, in: *Theor. Comput. Chem.*, Vol. 2, Elsevier, Amsterdam, **1995**.

**Zitierte Literatur**

- [1] (a) Beck, W., J. Evers, M. Göbel, G. Oehlinger, T. M. Klapötke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 1417–1422.  
(b) Beck, W., T. M. Klapötke, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **2008**, 848, 94–97.
- [2] (a) Evers, J., T. M. Klapötke, P. Mayer, G. Oehlinger, J. Welch, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 4996–5007.  
(b) Crawford, M.-J., J. Evers, M. Göbel, T. M. Klapötke, P. Mayer, G. Oehlinger, J. M. Welch, *Propellants Explosives and Pyrotechnics* **2007**, 32, 478–495.
- [3] Huynh, M. H. V., M. A. Hiskey, T. J. Meyer, M. Wetzler, *PNAS* **2006**, 103, 5409–5412.  
Siehe auch: Klapötke, T. M., C. Miro Sabate, J. M. Welch, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2008**, 6372–6380.
- [4] Geisberger, G., T. M. Klapötke, J. Stierstorfer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 4743–4750.
- [5] SERDP information: Cleanup CU-1164: <http://www.p2pays.org/ref/19/18164.pdf> (2/21/03).
- [6] The official DoD source for perchlorate information: <https://www.denix.osd.mil/denix/Public/Library/MERIT/Perchlorate/>
- [7] SERDP & ESTCP Annual Symposium **2007**: [https://www.denix.osd.mil/denix/Public/Library/MERIT/Perchlorate/efforts/successes/navy/documents/Spr07\\_SERDP\\_ESTCP\\_Symposium.pdf](https://www.denix.osd.mil/denix/Public/Library/MERIT/Perchlorate/efforts/successes/navy/documents/Spr07_SERDP_ESTCP_Symposium.pdf).
- [8] Göbel, M., T. M. Klapötke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 1006–1017.
- [9] Klapötke, T. M., A. Penger, S. Scheutzwow, L. Vejs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 2994–3000.
- [10] Karaghiosoff, K., T. M. Klapötke, C. Miro Sabate, *Chemistry Europ. J.*, **2008**, 1164–1176.
- [11] Doherty, R. M., *Novel Energetic Materials for Emerging Needs*, 9<sup>th</sup> -IWCP on Novel Energetic Materials and Applications, Lerici (Pisa), Italy, September 14–18, **2003**.
- [12] Fischer, N., T. M. Klapötke, S. Scheutzwow, J. Stierstorfer, *Centr. Europ. J. Energ. Mat.* **2008**, 5, 3–18.
- [13] Steinhauser, G., T. M. Klapötke, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 2–21; *Intl. Ed.* **2008**, 47, 2–20.
- [14] Klapötke, T. M., *Tetrazoles for the safe detonation*, *Nachrichten aus der Chemie* **2008**, 56(6), 645–648.
- [15] Klapötke, T. M., J. Stierstorfer, K. R. Tarantik, *Neue, umweltverträglichere Formulierungen für Pyrotechnika*, *Die aktuelle Wochenschau, GDCh*, 15.09.2008, Woche 37: <http://www.aktuelle-wochenschau.de/woche37/woche37.html>.
- [16] Halford, B., *Chem. Eng. News* **2008**, June 30, 14–18.
- [17] Kamlet, M. J., S. J. Jacobs, *J. Chem. Phys.* **1968**, 48, 23.
- [18] Kamlet, M. J., J. E. Ablard, *J. Chem. Phys.* **1968**, 48, 36.
- [19] Kamlet, M. J., C. Dickinson, *J. Chem. Phys.* **1968**, 48, 43.
- [20] Sućeska, M., *Proceedings of 32<sup>nd</sup> Int. Annual Conference of ICT*, July 3–6, Karlsruhe, **2001**, S. 110/1–110/11.

- [21] Curtiss, L. A., K. Raghavachari, P. C. Redfern, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 1063.
- [22] Byrd, E. F. C., B. M. Rice, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 1005.
- [23] Rice, B. M., S. V. Pai, J. Hare, *Combustion and Flame* **1999**, *118*, 445.
- [24] Linstrom, P. J., W. G. Mallard, Eds., NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, June **2005**, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899 (<http://webbook.nist.gov>).
- [25] Westwell, M. S., M. S. Searle, D. J. Wales, D. H. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5013.
- [26] Jenkins, H. D. B., H. K. Roobottom, J. Passmore, L. Glasser, *Inorg. Chem.* **1999**, *38(16)*, 3609–3620.
- [27] Jenkins, H. D. B., D. Tudela, L. Glasser, *Inorg. Chem.* **2002**, *41(9)*, 2364–2367.
- [28] Jenkins, H. D. B., L. Glasser, *Inorg. Chem.* **2002**, *41(17)*, 4378–88.
- [29] Jenkins, H. D. B., *Chemical Thermodynamics at a Glance*, Blackwell, Oxford, **2008**.
- [30] Ritchie, J. P., E. A. Zhurova, A. Martin, A. A. Pinkerton, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 14576–14589.
- [31] Sućeska, M., Calculation of Detonation Parameters by EXPLO5 Computer Program, *Materials Science Forum* **2004**, 465–466, 325–330.
- [32] Sućeska, M., *Propellants, Explos., Pyrotech.* **1991**, *16*, 197.
- [33] Sućeska, M., *Propellants Explos., Pyrotech.* **1999**, *24*, 280.
- [34] Hobbs, M. L., M. R. Baer: Calibration of the BKW-EOS with a Large Product Species Data Base and Measured C-J Properties, Proc. of the 10th Symp. (International) on Detonation, ONR 33395–12, Boston, MA, July 12–16, **1993**, p. 409.
- [35] Fischer, N., T. M. Klapötke, S. Scheutzwow, J. Stierstorfer, *Central Europ. J. of Energ. Mat.*, **2008**, *5(3–4)*, 3–18.
- [36] Trimborn, F., *Propellants Explos., Pyrotech.* **1980**, *5*, 40.
- [37] Held, M., *NOBEL-Hefte*, **1991**, *57*, 14.
- [38] Sućeska, M., *Intl. J. Blasting and Fragmentation*, 1997, *1*, 261.
- [39] Rice, B. M., J. J. Hare, E. F. Byrd, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111(42)*, 10874.
- [40] Rice, B. M., E. F. C. Byrd, *J. Mater. Res.* **2006**, *21(10)*, 2444.
- [41] Byrd, E. F., B. M. Rice, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110(3)*, 1005.
- [42] Rice, B. M., J. Hare, *Thermochimica Acta* **2002**, *384(1–2)*, 377.
- [43] Rice, B. M., S. V. Pai, J. Hare, *Combustion and Flame* **1999**, *118(3)*, 445.
- [44] Rice, B. M., J. J. Hare, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106(9)*, 1770.
- [45] Engelke, R., *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 10789.
- [46] Glukhovtsev, M. N., P. v. R. Schleyer, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *198*, 547.
- [47] Eremets, M. I., A. G. Gavriluk, N. R. Serebryanaya, I. A. Trojan, D. A. Dzivenko, R. Boehler, H. K. Mao, R. J. Hemley, *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 11296.
- [48] Eremets, M. I., A. G. Gavriluk, I. A. Trojan, D. A. Dzivenko, R. Boehler, *Nature Materials* **2004**, *3*, 558.
- [49] Eremets, M. I., M. Y. Popov, I. A. Trojan, V. N. Denisov, R. Boehler, R. J. Hemley, *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 10618.
- [50] Klapötke, T. M., G. Holl, *Green Chemistry* **2001**, G75.
- [51] Klapötke, T. M., G. Holl, *Chemistry in Australia* **2002**, 11.
- [52] Klapötke, T. M., J. Stierstorfer, *Central Europ. J. of Energ. Mat.* **2008**, *5(1)*, 13.
- [53] Klapötke, T. M., J. Stierstorfer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2008**, 643–653.
- [54] Göbel, M., T. M. Klapötke, *Adv. Funct. Mat.*, **2009**, *19*, 347–365.
- [55] (a) Singh, R. P., R. D. Verma, D. T. Meshri, J. M. Shreeve, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3584.  
(b) Sikder, A. K., N. Sikder, *J. Haz. Mater.* **2004**, *A112*, 1.
- [56] (a) Joo, Y.-H., B. Twamley, S. Grag, J. M. Shreeve, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6332; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6236;

- (b) Yoo, Y.-H., J. M. Shreeve, *Angew. Chem.* **2009**, *121*(3), 572–575.
- (c) Klapötke, T. M., P. Mayer, J. Stierstorfer, J. Weigand, *J. Mat. Chem.* **2008**, *18*, 5248–5258.
- [57] Chambreau, S. D., S. Schneider, M. Rosander, T. Hawkins, C. J. Gallegos, M. F. Pastewait, G. L. Vaghjani, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 7816.
- [58] (a) Amariei, D., L. Courthéoux, S. Rossignol, C. Kappenstein, *Chem. Engeneering and Processing* 2007, *46*, 165.
- (b) Singh, R. R., R. D. Verma, D. T. Meshri, J. M. Shreeve, *Angew. Chem.* **2006**, *118*(22), 3664–3682.
- (c) Gao, H., Y.-H. Joo, B. Twamley, Z. Zhou, J. M. Shreeve, *Angew. Chem.* **2009**, *121*(15), 2830–2833.
- [59] Klapötke, T. M., J. Stierstorfer, *Helv. Chim. Acta* **2007**, *90*, 2132–2150.
- [60] Millar, R. W., M. E. Colclough, P. Golding, P. J. Honey, N. C. Paul, A. J. Sanderson, M. J. Stewart, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **1992**, *339*, 305.
- [61] Harris, A. D., J. C. Trebellas, H. B. Jonassen, *Inorg. Synth* **1967**, *9*, 83.
- [62] Borman, S., *Chem. Eng. News* **1994**, *Jan. 17*, 18.
- [63] Christe, K. O., W. W. Wilson, M. A. Petrie, H. H. Michels, J. C. Bottaro, R. Gilardi, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5068.
- [64] Klapötke, T. M., J. Stierstorfer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 4340.
- [65] Klapötke, T. M., J. Stierstorfer, A. U. Wallek, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 4519.
- [66] Klapötke, T. M., B. Krumm, N. Mayr, F. X. Steemann, G. Steinhauser, *Safety Science*, im Druck, **2008**.

## Computer-Codes

- CHEMKIN, Release 3.5, R. J. Kee, F. M. Rupley, J. A. Miller, M. E. Coltrin, J. F. Grcar, E. Meeks, H. K. Moffat, A. E. Lutz, G. Dixon-Lewis, M. D. Smooke, J. Warnatz, G. H. Evans, R. S. Larson, R. E. Mitchell, L. R. Petzold, W. C. Reynolds, M. Caracotsios, W. E. Stewart, and P. Glarborg, CHEMKIN Collection, Release 3.5, Reaction Design, Inc., San Diego, CA, 1999.
- Fraunhofer Institut Chemische Technologie, ICT, ICT Thermodynamic Code, Version 1.00, **1998–2000**.
- Fried, L. E., K. R. Glaesemann, W. M. Howard, P. C. Souers, CHEETAH 4.0 User's Manual, Lawrence Livermore National Laboratory, **2004**.
- Frisch, M. J., et al., Gaussian 03, Revision B04, Gaussian Inc., Wallingford, CT, **2004**.
- HyperChem, Release 7.0, Molecular Modeling System for Windows, Hypercube Inc., **2002**.
- Lu, J. P., Evaluation of the Thermochemical Code—CHEETAH 2.0 for Modelling Explosives Performance, DSTO-DR-1199, Defence Science and Technology Organization (Australian Government), Edinburgh, **2001**.
- NASA-Glenn Chemical Equilibrium Program CEA, B. McBride, S. Gordon, 1999.
- Sućeska, M., *EXPLO5* program, version 5.03, Zagreb, Croatia, **2008**.

## WEB-Pages

- ARL: <http://www.arl.army.mil/www/default.htm>
- SERDP: <http://www.serdp.org/>
- ESTCP: <http://www.estcp.org/>
- WIWEB: <http://wiweb-erding.de/>
- ARDEC: <http://www.pica.army.mil/PicatinnyPublic/organizations/ardec/index.asp>
- NAWCWD: <http://www.navair.navy.mil/nawc wd/>



NSWC:	<a href="http://www.ih.navy.mil/">http://www.ih.navy.mil/</a>
ICT:	<a href="http://www.ict.fraunhofer.de/">http://www.ict.fraunhofer.de/</a>
DTRA:	<a href="http://www.dtra.mil/index.cfm">http://www.dtra.mil/index.cfm</a>
DTIC:	<a href="http://www.dtic.mil/dtic/">http://www.dtic.mil/dtic/</a>
EPA:	<a href="http://www.epa.gov/">http://www.epa.gov/</a>
NIOSH:	<a href="http://www.cdc.gov/NIOSH/">http://www.cdc.gov/NIOSH/</a>
NIST:	<a href="http://webbook.nist.gov/chemistry/">http://webbook.nist.gov/chemistry/</a>
IMEMG	<a href="http://www.imemg.org/imemg-home.html">http://www.imemg.org/imemg-home.html</a>
MSIAC	<a href="http://www.msiac.nato.int/">http://www.msiac.nato.int/</a>
FHG	<a href="http://www.ict.fraunhofer.de/">http://www.ict.fraunhofer.de/</a>
SYSTAG	<a href="http://www.systag.ch/A4d_TAV_1m24.pdf">http://www.systag.ch/A4d_TAV_1m24.pdf</a>
OZM	<a href="http://www.ozm.cz/en/">http://www.ozm.cz/en/</a>
CECD	<a href="http://www.cecd.umd.edu/">http://www.cecd.umd.edu/</a>
ETC	<a href="http://www.etcmd.org/">http://www.etcmd.org/</a>

## Zeitschriften

Central European Journal of Energetic Materials: <http://www.ipo.waw.pl/wydawnictwa/cejem-glowna.html>  
 Journal of Energetic Materials: <http://www.marinkas.com/>  
 Journal of Energetic Materials: <http://www.tandf.co.uk/journals/titles/07370652.html>  
 Journal of Hazardous Materials: <http://www.sciencedirect.com/science/journal/03043894>  
 Journal of Pyrotechnics: <http://www.jpYRO.com/>  
 Propellants, Explosives, Pyrotechnics: <http://www3.interscience.wiley.com/journal/26213/home>  
 The American Institute of Aeronautics and Astronautics: <http://www.aiaa.org/content.cfm?pageid=318&pubid=2>

## Konferenzen

Gordon Research Conference: Energetic Materials, jedes 2. Jahr (2008, 2010, ...), meist Juni, meist in New Hampshire (USA): <http://www.grc.org/conferences.aspx?id=0000071>  
 ICT International Annual Conference, jedes Jahr, Ende Juni/Juli, in Karlsruhe (Deutschland): <http://www.ict.fraunhofer.de/>  
[http://www.ict.fraunhofer.de/EN/VuM/ICT\\_Jahrestagung/index.jsp](http://www.ict.fraunhofer.de/EN/VuM/ICT_Jahrestagung/index.jsp)  
 New Trends in Research of Energetic Materials (NTREM), jährlich, meist April, in Pardubice (Czech Republic): <http://www.ntrem.com/>  
 PARARI – Australian Ordnance Symposium, jedes 2. Jahr (2007, 2009, ...), meist November, meist in Melbourne (Australia): <http://www.adi-limited.com/>  
 International Pyrotechnics Seminar, jedes 2. Jahr (2008, 2010, ...), meist Juli, meist Ft. Collins, CO (USA): <http://www.ipsusa.org/>  
 Int. Symp. on Special Topics in Chemical Propulsion, ISICP, jedes 2. Jahr (2007, 2009, ...)

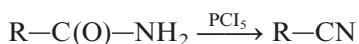
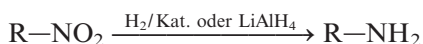
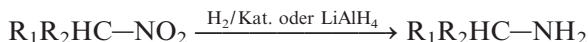
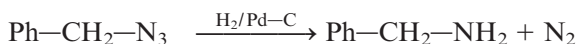
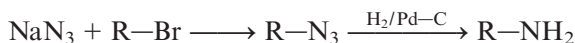
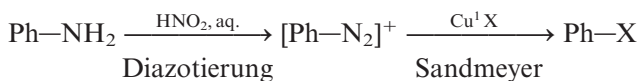
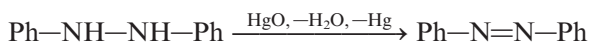
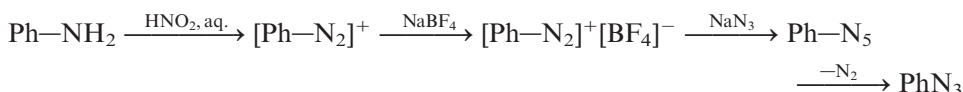
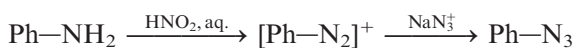
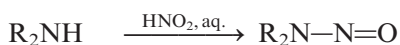
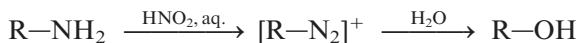
I am one of those who think like Nobel,  
that humanity will draw more good  
than evil from new discoveries.

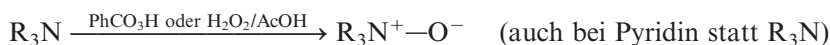
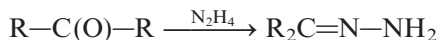
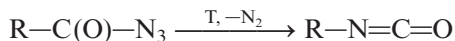
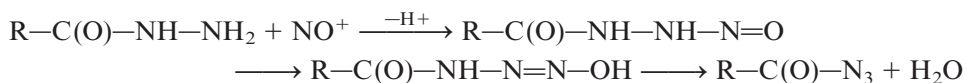
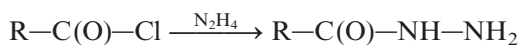
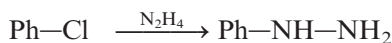
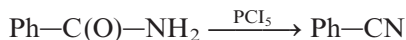
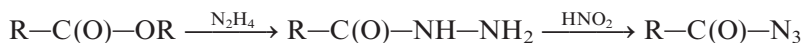
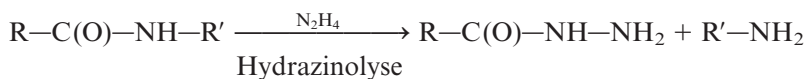
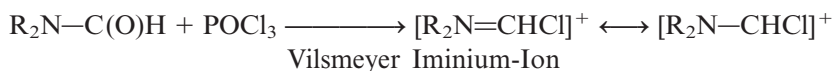
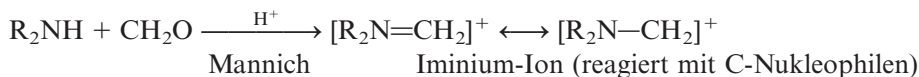
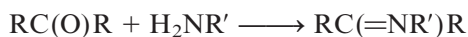
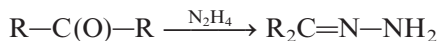
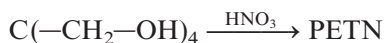
*Marie Curie*

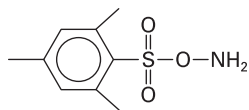
# Anhang



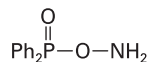
## Wichtige Reaktionstypen aus der organischen Stickstoffchemie







MSH = Mesitylsulfonylhydroxylamin

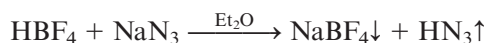
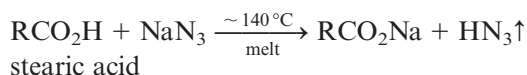


DPA = Diphenylphosphorylhydroxylamin

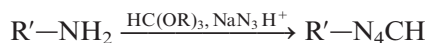
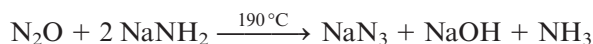
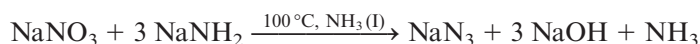
## Wichtige Reaktionstypen aus der anorganischen Stickstoffchemie

Azid-Übertragungsreagentien:  $\text{NaN}_3$   
 $\text{AgN}_3$   
 $\text{Me}_3\text{SiN}_3$

$\text{HN}_3$ -Synthese:

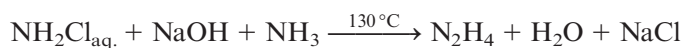
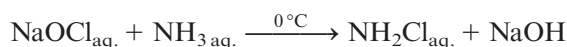


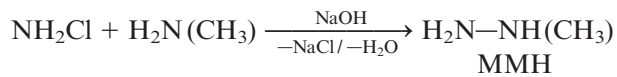
$\text{NaN}_3$ -Synthese:



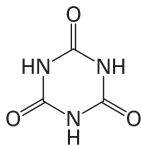
Hydrazin-Synthese:

Raschig-Verfahren (SNPE):





Labor-Darstellung von wasserfreiem Hydrazin:



Ammoniumperchlorat:



Ammoniumnitrat:



**Tab. I** Fachausdrücke in deutscher und englischer Sprache.

Deutsch	Englisch
Abbrandgeschwindigkeit	Burning rate
Abgaswolke (Flugzeug, Rakete)	Plume
Aufschlagzünder oder Perkussionszünder	Percussion primer
Binder	Binder
Brandwaffe	Incendiary device
Brennkammer	Combustion chamber
Brennstoff, Treibstoff	Fuel
Detonationsgeschwindigkeit	Velocity of detonation, detonation velocity
Dreibasig	Triple-base
Einbasig	Single-base
Elektrostatische Empfindlichkeit	Electrostatic sensitivity
Elektrostatisches Potential	Electrostatic potential
Energetischer Stoff	Energetic material
Expansionsdüse	(expansion) nozzle
Fallhammer	Drophammer
Flachladung	Flat cone charge
Gasgenerator	Gas generator
Hohlladung	Shaped charge
Ionische Flüssigkeit	Ionic liquid
Köder-Munition oder Täuschkörper	Decoy flares/countermeasure munition
Leuchtsatz	Illuminating device
Mündungsfeuer	Muzzle flash
Oxidator	Oxidizer
Plastifizierungsmittel	Plasticizer
Primärer Explosivstoff	Primary explosive
Projektilbildende Ladung	Explosively formed projectile
Pyrotechnische Mischung	Pyrotechnic composition
Raketentreibstoff	Rocket propellant
Raucherzeuger	Smoke generator
Reibeapparat	Friction tester
Reibeempfindlichkeit	Friction sensitivity
Schlagempfindlichkeit	Impact sensitivity
Schmelzgießen	Melt cast
Schwarzpulver	Blackpowder
Sekundärer Explosivstoff	Secondary explosive, high explosive
Signalfackel	Signal flare
Spezifische Energie	Force
Sprenggelatine	Blasting gelatine
Sprengkapsel (Schockwelle)	Blasting cap/detonator/primer
Stahlhülsestest	Steel shell test
Täuschkörper	Decoy flare
Treibladungspulver	Gun propellant
Universalbombe	General purpose bomb
Verdämmung	Confinement
Verzögerungssatz	Delay composition
Zünder (durch Hitze)	Igniter
Zweibasig	Double-base



**Tab. II** Abkürzungen.

---

AA	Ammonium-Azid
ADN	Ammoniumdinitramid
ADW	Agent defeat warhead
AF	Azidoformamidin
AF-N	Azidoformamidinium-Nitrat
AG	Aminoguanidin
AG-N	Aminoguanidinium-Nitrat
ALEX	Electrically exploded aluminum, nano material (20–60 nm)
AN	Ammoniumnitrat
ANFO	Ammonium nitrate fuel oil
AT, 5-AT	Aminotetrazol, 5-Aminotetrazol
BI	Bullet impact
BP	Schwarzpulver (black powder)
BTA	Bistetrazolylamin
BTAT	Bis(thinitroethyl)-1,2,4,5-tetrazin-3,6-diamin
BTH	Bistetrazolylhydrazin
BTDD	Bis(thinitroethyl)-tetrazol-1,5diamin
C-J-Punkt	Chapman-Jouguet-Punkt
CL-20	HNIW, Hexanitrohexaazaisowurtzitan
CTP	Chemical Thermal Propulsion
DADNE	1,1-Diamino-2,2-dinitro-ethen
DADP	Diaceton-Diperoxid
DAG	Diaminoguanidin
DAG-Cl	Diaminoguanidinium-Chlorid
DAT	Diaminotetrazol
DDNP	Diazodinitrophenol
DDT	Deflagration to Detonation Transition, Deflagrations-zu-Detonations-Übergang
DINGU	Dinitroglycoluril
DNAN	2,4-Dinitroanisol
EDD	Explosive Detection Dog
EFP	Explosively formed projectile
EPA	Environmental protection agency
ESD	Electrostatic discharge sensitivity
ESP	Electrostatic potential
FAE	Fuel-air explosives
FCO	Fast cook-off
FI	Fragment impact
FLOX	Fluorine – liquid oxygen
FOX-12	Guanylharnstoff-Dinitramid
FOX-7	DADNE, Diaminodinitroethen
FOX-7	1,1-Diamino-2,2-dinitro-ethen
GUDN	Guanylharnstoff-Dinitramid
GWT	Global war on terror
H <sub>2</sub> BTA	Bistetrazolylamin
HA	Hydrazinium-Azid
HAA	Hydroxylammonium-Azid
HAN	Hydroxylammonium-Nitrat
HAT-DN	Aminotetrazolium-Dinitramid
HEDO	High Energy Dense Oxidizer

**Tab. II** (Fortsetzung)

---

HME	Homemade Explosive
HMTA	Hexamethylentetramin
HMTD	Hexamethylen-Triperoxid-Diamin
HMX	Octogen, High Melting Explosive, Her Majesty's Explosive
HN	Hydrazinium-Nitrat
HNFX-1	Tetrakis(difluoramino)octahydro-dinitro-diazocin
HNS	Hexanitrostilben
HTPB	Hydroxy-terminater polybutadiene
HyAt	Hydrazinium 5-aminotetrazolat
Hy-At	Hydrazinium-Aminotetrazolat
HZT	Hydrazinium-Azotetrazolat
IED	Improvised explosive device
IM	Insensitive Munition
IRFNA	Inhibited red fuming nitric acid
LOVA	Low-vulnerability ammunition
LOX	Liquid oxygen
MEKP	Methyl-Ethyl-Keton-Peroxid
MF	Mercury fulminate
MMH	Monomethylhydrazin
MOAB	Massive ordnance air blast bomb
MON-XX	Mixture of dinitrogen tetroxide (NTO) with XX % NO
MTV	Magnesium-Teflon-Viton
Na <sub>2</sub> ZT	Natrium-Azotetrazolat
NC	Nitrocellulose
NG	Nitroglycerin
NIOSH	National Institute for Occupational Safety and Health
NQ	Nitroguanidin
NT	Nitrotetrazol
NTO	5-Nitro-1,2,4-triazol-3-one
NTP	Nuclear thermal propulsion
ONC	Oktanitrocuban
PA	Pikrinsäure
PBX	Polymer bonded explosive
PETN	Nitropenta, Pentaerythritetranitrat
RDX	Hexogen, Research Department Explosive, Royal Demolition Explosive
RFNA	Red fuming nitric acid
SC	Shaped charge
SCI	Shaped charge impact
SCJ	Shaped charge jet
SCO	Slow cook-off
SCRAM-Jet	Supersonic combustion RAM-Jet
SR	Sympathetic reaction
STP	Solar thermal propulsion
TAG	Triaminoguanidin
TAG-Cl	Triaminoguanidinium-Chlorid
TAG-DN	Triaminoguanidinium-Dinitramid
TAGzT	Triaminoguanidiniumazotetrazolat
TART	Triacetyltriazine
TATB	Triaminotrinitrobenzol
TATP	Triacetontriperoxid

**Tab. II** (Fortsetzung)

TMD	Theoretical maximum density (im Kristall)
TNAZ	1,3,3-Trinitroazetidin
TNT	Trinitrotoluol
TO	Triazol-5-on
TTD	Trinitroethyl-tetratol-1,5-diamin
TTD	Trinitroethyl-1 <i>H</i> -tetrazole-1,5-diamin
UDMD	Unsymmetrisch substituiertes Dimethylhydrazin
UXO	Unexploded ordnance
VOD	Velocity of detonation
WFNA	White fuming nitric acid
WMD	Weapon of mass destruction
ZT	Azotetrazol

**Tab. III** CBS-4M berechnete Gasphasen-Bildungsenthalpien.

M	M	$\Delta_f H^\circ(\text{g, M}) /$ kcal mol <sup>-1</sup>	$\Delta_f H^\circ(\text{g, M}) /$ kcal mol <sup>-1</sup> , Lit.-Wert
1-H-Nitrotetrazol, 1-H-NT	CHN <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	+ 87.1	
1-Me-Aminotetrazolium, 1-MeHAT <sup>+</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> N <sub>5</sub> <sup>+</sup>	+224.0	
1-Me-Nitriminotetrazol, 1-MeHAtNO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	+ 86.5	
1-Me-Nitrotetrazol, 1-Me-NT	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	+ 80.7	
2-H-Nitrotetrazol, 2-H-NT	CHN <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	+ 84.0	
2-Me-Nitrotetrazol, 2-Me-NT	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	+ 74.5	
Aminoguanidinium, AG <sup>+</sup>	CH <sub>7</sub> N <sub>4</sub> <sup>+</sup>	+161.0	
Aminotetrazolium, HAT <sup>+</sup>	CH <sub>4</sub> N <sub>5</sub> <sup>+</sup>	+235.0	
Ammonium, NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	+151.9	+147.9 <sup>a</sup>
Azidoformidinium, AF <sup>+</sup>	(H <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> CN <sub>3</sub> <sup>+</sup> , CH <sub>4</sub> N <sub>5</sub> <sup>+</sup>	+235.4	
Azidotetrazolat, CN <sub>7</sub> <sup>-</sup>	CN <sub>7</sub> <sup>-</sup>	+114.1	
Bistetrazolylamin, BTA	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N <sub>9</sub>	+178.2	
Diaminotetrazolium, HDAT <sup>+</sup>	CH <sub>5</sub> N <sub>6</sub> <sup>+</sup>	+252.2	
Dinitramid, DN <sup>-</sup>	N(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup> , N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> <sup>-</sup>	- 29.6	
Guanizinium, Gz <sup>+</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> N <sub>6</sub>	+207.7	
Hydrazinium, N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>	N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>	+185.1	+184.6 <sup>b</sup>
NG-A	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> N <sub>5</sub> O <sub>7</sub>	- 13.1	
Nitrat, NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	- 74.9	- 71.7 <sup>c, d</sup>
Nitriminotetrazol, H <sub>2</sub> AtNO <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	+ 95.0	
Nitroglycerin, NG	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	- 67.2	
Perchlorat, ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	- 66.1	
Triaminoguanidinium, TAG <sup>+</sup>	C(NH—NH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> <sup>+</sup> , CH <sub>9</sub> N <sub>6</sub> <sup>+</sup>	+208.8	

<sup>a</sup> D. A. Johnson, *Some thermodynamic aspects of inorganic chemistry*, Cambridge Univ. Press, 2<sup>nd</sup> edn., Cambridge, 1982, appendix 5.<sup>b</sup> P. J. Linstrom and W. G. Mallard, Eds., *NIST Chemistry WebBook*, NIST Standard Reference Database Number 69, June 2005, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899 (<http://webbook.nist.gov>).<sup>c</sup> J. A. Davidson, F. C. Fehsenfeld, C. J. Howard, *Int. J. Chem. Kinet.*, 1977, 9, 17.<sup>d</sup> D. A. Dixon, D. Feller, C.-G. Zhan, J. S. Francisco, *International Journal of Mass Spectrometry*, 2003, 227(3), 421.

**Tab. IV** Molvolumina<sup>e, f, g</sup>.

	$V_M/\text{\AA}^3$	$V_M/\text{nm}^3$
Aminotetrazolium-Kation, [HAT] <sup>+</sup>	69	0.069
Ammonium, NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	21	0.021
Azid, N <sub>3</sub> <sup>-</sup>	58	0.058
Ba <sup>2+</sup>	12.3	0.0123
Chlorid, Cl <sup>-</sup>	47	0.047
Diaminotetrazolium-Kation, [HDAT] <sup>+</sup>	93	0.093
Dinitramid, DN <sup>-</sup>	89	0.089
Guanizinium, [Gz] <sup>+</sup>	117.6	0.118
H <sub>2</sub> O, Hydrat-Wasser	25	0.025
H <sub>2</sub> O, Struktur-Wasser	14	0.014
Hydrazinium, N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>	28	0.028
Mg <sup>2+</sup>	2.0	0.00199
Nitrat, NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	64	0.064
Nitriminotetrazolat-Anion, [HAtNO <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	136	0.136
Nitriminotetrazolat-Dianion, [AtNO <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup>	136	0.136
Perchlorat, [ClO <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	89.0	0.089
Sr <sup>2+</sup>	8.6	0.00858
Triaminoguanidinium, [TAG] <sup>+</sup>	108	0.108
[1-MeHAT][NO <sub>3</sub> ]	208	0.208
[2-MeHAt][DN]	206.4	0.206
[2-MeHAt] <sup>+</sup>	117.4	0.117
[AF][DN]	174	0.174
[AF][DN] · H <sub>2</sub> O	199	0.199
[AG][CN <sub>7</sub> ]	201.8	0.202
[CH <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> [DN] <sup>-</sup>	161.3	0.161
[Gz][DN]	206.6	0.206
[HAT][DN]	172	0.172
[HAT][NO <sub>3</sub> ]	133	0.133
[HDAT][DN]	182	0.182
[N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ][CN <sub>7</sub> ]	151.6	0.152
[N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ] <sup>+</sup> [CH <sub>2</sub> N <sub>5</sub> ] <sup>-</sup>	125.7	0.126
[N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ] <sub>2</sub> [OD]	224.4	0.224
[NH <sub>4</sub> ][1,5-BT]	164	0.164
[NH <sub>4</sub> ][CN <sub>7</sub> ]	132.3	0.132
[NH <sub>4</sub> ][DN], ADN	110	0.110
[NH <sub>4</sub> ][NO <sub>3</sub> ], AN	77	0.077
[NH <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> [OD]	195.0	0.195
[Sr][AtNO <sub>2</sub> ] · 2 H <sub>2</sub> O	172.5	0.173
[TAG][1-Me-AtNO <sub>2</sub> ]	262	0.262
[TAG][Cl]	153.5	0.154
[TAG][DN]	215	0.215
[TAG][HAtNO <sub>2</sub> ]	244	0.244
[TAG][NO <sub>3</sub> ]	174.1	0.174
[TAG] <sub>2</sub> [AtNO <sub>2</sub> ]	352	0.352

<sup>e</sup> H. D. B. Jenkins, H. K. Roobottom, J. Passmore, L. Glasser, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38(16), 3609.<sup>f</sup> H. D. B. Jenkins, D. Tudela, L. Glasser, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41(9), 2364.<sup>g</sup> H. D. B. Jenkins, L. Glasser, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41(17), 4378.

**Tab. V** Klassifizierung einiger Waffensysteme mit Gefechtsköpfen.

Waffe	Beschreibung	Beispiel
Bombe	Gefechtskopf bzw. HE in einer Hülle, ausschließlich ballistisch	Mk 80 – Reihe
Rakete	Bombe + Antriebssystem, Feststoff-Motor	Hydra 70 (70 mm)
Missile	gelenkte (guided) Rakete; Lenkung: Sensor, IR-Seeker, Radar, Laser, GPS	AIM (air intercept missile) z. B. AIM-9 Sidewinder
strategisches Missile	Missile konstruiert für größere Zerstörung, Ziel: Militärbasis oder Stadt, groß, oft interkontinental, Gefechtskopf oft nuklear; Antrieb: AP/Al = hoher $I_{sp}$	Peacekeeper
taktisches Missile	Missile für taktischen Einsatz, Ziel: begrenzte Ziele im Schlachtfeld, meist konventioneller Gefechtskopf mit HE, vereinzelt auch nuklear rel. kleines System, 3 Typen: (i) hoher $I_{sp}$ : AP/Al (ii) Rauch-reduziert: nur AP (iii) minimaler Rauch: NG/NC oder NG/NC/NQ	Cruise Missile
ballistisches Missile	ohne Antrieb für die meiste Flugzeit, freier Fall zum Ziel, verlässt die Atmosphäre im Flug, Flüssig- oder Feststoff-Booster	SCUD (russisch)
Cruise Missile	bleibt im Flug in der Atmosphäre, mit eigenem Antrieb während des gesamten Fluges, kleiner als ballistisches Missile, immer für taktischen Einsatz	Tomahawk

**Tab. VI** Klassifizierung (der im angelsächsischen System üblichen) Begriffe von Low- und High-Explosives.

	low explosive	high explosive
Beispiel	Schwarzpulver	RDX, HMX
Initiierung	Flamme, Funke	Detonation, Schockwelle
Verdämmung	erforderlich	nicht erforderlich
Fortpflanzung	Partikel-zu-Partikel-Brennen (thermisch)	Schockwelle
Geschwindigkeit	unterschall (subsonic)	überschall (supersonic)
Effekt	Aufreißen, Verbiegen, Brechen	Brisanz (scattering)
chem. Analyse nach Reaktion	unverbrannte Partikel	Spuren (25–100 ppb), MS, LC/MSMS (Elektrospray)

# Register

- Abbrandgeschwindigkeit 18, 32, 48, 57, 58, 59, 63  
Abbrandzünder 48  
Abgasstrahl 37  
Abkürzungen 176  
Acetylen 119  
ADN 16, 41, 143, 144  
Aerial Intercept Missile 53  
Aerosol 59, 159  
Aerosolbombe 159  
Aerosol-Wolke 58  
Agent-Defeat-Waffen 161  
ALEX 42  
Aluminiumhydrid 42  
Amidosulfonsäure 144  
Aminotetrazol 126, 127  
Aminotetrazoliumdinitramid 127, 128  
Ammoniumdinitramid 16  
Ammoniumnitrat 3, 174  
Ammoniumnitrotetrazolat 130  
Ammoniumperchlorat 15, 40, 143, 174  
ANFO 3  
Anhydrid 142  
Arbeitsleistung 27, 107  
Arbeitsvermögen 73  
aromatische Nitrierung 142  
Aufschlagzünder 46  
ausgekleidete Hohlladung 101  
Auskleidung 101  
Auskleidungswinkel 104  
Ausströmgeschwindigkeit 39  
Autoklavenkammer 151  
Azapropan 128  
Azid 121  
Azidopentazol 121  
Azid-Übertragungsreagentien 173  
Azotetrazolat-Salze 34
- Bachmann-Prozess 5  
Ballistit 3  
Barium 50  
Barotrauma 159  
Becker-Kistiakowsky-Wilson-Zustands-  
gleichung 78, 79
- Benzol 119  
Bernoulli-Gleichung 105  
Berthelot-Rot'sches Produkt 17  
Binder 7  
Bindungsenergie 117, 124  
biologische Waffen 161  
Bipropellants 31, 42, 137  
Bistetrazolylamin 131  
Bistetrazolylhydrazin 34  
Bleiazid 15, 23  
Blei-Kontamination 15, 25  
Bleistyphnat 15, 23, 47  
Bleitrinitroresorcinat 15  
Blindgänger 31  
Boosterladungen 23  
Bor-Stickstoff-Verbindungen 156  
Boudouard-Gleichgewicht 70  
Brandbombe 43  
Brennkammer 35, 37, 82  
Brennkammertemperatur 122  
Brisanz 27, 102, 107  
Brisanzwert 27  
Brockman-Prozess 5  
Bunker 151, 159
- Cadmiumazid 24  
Calcium(nitriminotetrazolat) 25  
CBS-Methode 75  
CBS-4M 178  
CBS-4M-Werte 76  
Chapman-Jouguet-Bedingung 20  
Chapman-Jouguet-Punkt 20, 66  
Chemical Thermal Propulsion 45  
chemische Waffen 161  
C-J-Punkt 20, 79  
Cl-freisetzende Systeme 161  
CL-20 6, 7, 9, 10  
C-Nitrierung 140  
Composition A 5  
Composition B 5, 30  
Composition C4 5  
Computerberechnungen 75, 113

- Computer-Code 78  
 cook-off-Test 97  
 Corodite 3  
 Cowan-Fickett-Zustandsgleichung 79, 80  
 CTP 45  
 Cyanazid 131
- DADP 14  
 Dantacol 7  
 decoy flare 52  
 Deflagration 18, 19, 63  
 Deflagration-to-Detonation-Transition 19  
 Detonation 18, 19, 63  
 Detonationsdruck 26, 27, 66, 69, 126, 153  
 Detonationsgeschwindigkeit 20, 26, 65, 66, 69, 107, 109, 111, 112, 126, 153, 156  
 Detonationskammer 109, 110  
 Detonationsparameter 78, 82  
 Detonationsprozess 19  
 Detonationstemperatur 74  
 Detonator 23, 46, 47  
 Dewar-Benzol 121  
 Diaceton-Diperoxid 14  
 Diamantzellentechnik 123  
 Diaminotetrazol 126, 127  
 Diaminotetrazoliumdinitramid 127, 128  
 Diazid-Struktur 120  
 Diazodinitrophenol 23, 24, 48  
 Diazonium-Salz 121  
 Diazotierung 171  
 Difluoramin 139, 156  
 Dimethylaminoethylazide 43  
 DINGU 12  
 Dinitramid 51, 143  
 Dinitramid-Ion 143  
 dinitraminige Säure 143  
 Dinitroanisol 3  
 Dinitroglycoluril 12  
 Dinitroharnstoff 144  
 Diphenylphosphenylhydroxylamin 173  
 Di(silberaminotetrazol)-perchlorat 24  
 Distickstoffpentoxid 141, 144  
 Distickstofftetroxid 43  
 DMAZ 43  
 Druck-Koordinations-Regel 124  
 Druck-Zeit-Diagramm 27  
 DSC-Messung 94  
 DSC-Plot 12  
 DSC-Thermogramm 52
- Düsenquerschnitt 37  
 Dynamit 2
- effektive Ausströmgeschwindigkeit 39  
 Eindringtiefe 103  
 Eindringverhalten 102  
 Eisencarbid 27, 33  
 Eisennitrid 34  
 electrical match 46  
 Elektronendichte 113  
 elektrostatische Empfindlichkeit 89, 90  
 elektrostatisches Potential 113, 114  
 Empfängerladung 98  
 energetische Materialien 23  
 energetischer Binder 7, 34  
 Energiehyperfläche 121  
 Entzündungstemperatur 87  
 Erdung 151  
 Erosion 33  
 ESD-Empfindlichkeit 91, 92  
 ESD-Testgerät 90  
 ESD-Werte 91  
 Expansionsdüse 83  
 EXPLO5 78, 112  
 explosionsfähiger Stoff 17  
 explosionsgefährlicher Stoff 18  
 Explosionstemperatur 27, 69  
 Explosionswärme 17, 26, 69, 153  
 explosive detection dogs 14  
 Explosive Reactive Armour 30  
 Explosive-Power 73  
 Explosivstoffe 121  
 Extruder-Verfahren 66  
 Extrudieren 145, 146
- Fachausdrücke 175  
 Fallhammermethode 89  
 Fallschirmleuchtkugel 49  
 Farbgeber 51  
 Farbtemperatur 57  
 Feinstaubbelastung 51  
 Feststoffantriebe 40  
 Feststoffraketen 31  
 Feststoff-Treibstoffe 143  
 Flachladung 104  
 FlexyTSC-Sicherheitskalorimeter 95  
 Flossenstabilisierung 107  
 FLOX 43  
 Fluor 156  
 Flüssigantriebe 40  
 Formulierungen 145

- Forschungslabor 147
- FOX-12 10, 11, 12
- FOX-7 10, 11, 12, 13
- fragmentierenden Gefechtsköpfe 105
- fuel fire 30
- Fuel-Air-Systeme 159
- Fußbodenbeschichtung 151
  
- GAP 7
- Gap-Test 98
- Gasphasen-Bildungsenthalpien 178
- Gasvolumen 27, 69
- Geberladung 98
- Gefechtskopf 105
- Gelierungsmittel 44
- Gel-Treibstoffe 43
- Gesamtschub 37
- Gesichtsschutz 148
- Gitterenergie 77
- Gitterenthalpie 77, 78
- Glycidylazid-Polymer 7
- Glycoluril 12
- Graukörperstrahlung 54
- green propellants 138
- grüne Primärexplosivstoffe 25
- GUDN 10
- Guhr Dynamit 2
- GWT 30, 159
  
- Handgelenkschützer 148
- Handgranate 48, 49
- Handschuhe 149, 150
- Harnstoffnitrat 144
- HAT-DN 155
- HDBTs 161
- Heptanitrocuban 9
- Hexabenzylhexaazaisowurtzitan 10
- Hexachlorethan 62
- Hexamethylentetramin 141
- Hexamethylen-Triperoxid-Diamin 14
- Hexanitrohexaazawurtzitan 7
- Hexanitrostilben 5
- Hexogen 5
- high explosives 26
- HMTA 141
- HMTD 14
- HMX 4, 5
- HNF 16, 41
- HNIW 7
- HNS 4, 5
- HN<sub>3</sub>-Synthese 173
  
- Hochleistungssprengstoffe 120
- Höchstdruck-Forschung 124
- Höhlsysteme 159
- Hohlladung 27, 30, 101, 107
- Hohlladungsgeschoss 104
- homogene Explosivstoffe 65
- Hotspot 87, 88, 113
- HTPB 41
- HTPB-Binder 41
- Hugoniot-Adiabate 19, 64
- Hugoniot-Kurve 80, 81
- Hybridisierung 119
- Hydrazin 42
- Hydrazin-Derivate 43
- Hydrazinium-5-aminotetrazolat 34
- Hydrazinium-Aminotetrazolat 84
- Hydraziniumnitroformat 16, 137
- Hydrazinolyse 172
- Hydrazin-Synthese 173, 174
- hydrodynamische Detonationstheorie 81
- hydroxyterminiertes Polybutadien 40
- Hyperfläche 113, 114
- hypergol 43
- Hypochlorid 161
  
- ideale Explosivstoffe 65
- Igniter 46
- Impuls 38
- Impulserhaltung 36
- Impulswirkung 37
- Inhalationstoxizität 126, 137
- Initialsprengstoff 23, 48
- Initiierung 87, 88
- insensitive Munition 96, 97
- ionische Flüssigkeiten 137
- IRFNA 44
- IR-Köder 52
- IR-Seeker 53
- IR-Signatur 52, 54
- IR-Täuschkörper 56
- isobar 82
- isobare Verbrennung 82
- isochor 74, 82
- isochore Verbrennung 82
- isochore Verbrennungsprozesse 84
- Isopropylnitrat 42
- isotherme Langzeitmessung 95
  
- Käfigspannung 117
- Kaliumdinitramid 127
- Kapselgehörschutz 148



- KE-Geschoss 105, 107  
 Kerosin 99  
 Kevlar 148  
 Kevlar-Schutzweste 148  
 Kleidung 148  
 Kneisl-Test 96  
 Koenen-Test 18, 91, 136  
 Kohlenstoff-Nanotubes 156  
 Kollateralschaden 96, 161, 153  
 Komposit-Treibstoffe 40  
 Korngröße 92  
 kritischer Durchmesser 65  
 Kupfer-Nitrotetrazolat-Komplex 16
- Ladedichte 27, 66, 107  
 Langzeitstabilität 94  
 Lederschutzmantel 148  
 Lenksystem 53  
 Leuchtsätze 49, 50  
 lichterzeugende Pyrotechnika 47, 49  
 Lichtleitfaser 108  
 Lichtleitfaser-Methode 111  
 Liner 101  
 LOVA 34  
 low-vulnerability ammunition 34  
 LOX 44  
 luftatmende Triebwerke 40  
 Luftfeuchtigkeit 151
- Magnesiumphosphid 61  
 Mannich-Reaktion 132, 133, 172  
 Massenvernichtungswaffen 161  
 Materialsynthese 123  
 mechanischer Manipulator 29, 147, 151  
 MEKP 14  
 Mesitylsulfonylhydroxylamin 173  
 metallisierte Verbindungen 156  
 Metall-Komplexe 51  
 Metallspatel 148  
 Metallstachel 101  
 Methyl-Ethyl-Keton-Peroxid 14  
 Mg/Teflon/Viton 54  
 MMH 43  
 MOAB-Bombe 5  
 molekulare Baugruppen 139  
 Molvolumen 77  
 Molvolumina 179  
 Monomethylhydrazin 43  
 Monopropellants 31, 42, 138, 160  
 MTV 54
- MTV-Mischung 57, 58  
 Multikanal-Analysator 108, 109  
 Multiprojektil-Gefechtskopf 161  
 Multiprojektil-Ladung 106  
 Mündungsfeuer 33
- nachhaltige Synthese 125  
 Nano-Al 41  
 Nanomaterialien 156  
 Natriumazid-Synthese 173  
 NENA-Verbindungen 7  
 Nitriersäure 140, 144  
 Nitrierung 140, 142  
 Nitrierungsmittel 140, 141, 142, 144  
 Nitrierungsreaktionen 140  
 Nitriminotetrazol 139, 141  
 Nitriminotetrazol-Verbindungen 132  
 Nitroaminoguanidin 141  
 Nitrocellulose 2, 3  
 Nitroformat-Salze 16  
 Nitroglycerin 1, 2, 33  
 Nitroguanidin 3, 33  
 Nitroguanylazid 141  
 Nitrolyse 142  
 Nitromethan 42  
 Nitroniumtriflat 141  
 Nitropenta 5  
 Nitrotetrazol 128, 131  
 Nitrotetrazolat-Salze 130  
 Nitrotetrazol-Derivate 128  
 Nitroverbindungen 115, 140  
 Nitrozellulosepulver 32  
 N<sub>6</sub>-Isomere 120, 121  
 N<sub>8</sub>-Isomere 122  
 N<sub>6</sub>-Moleküle 120  
 N<sub>x</sub>-Moleküle 120  
 N—N-Bindungsordnung 119  
 N≡N-Dreifachbindung 119  
<sup>15</sup>N-NMR-Spektroskopie 131  
 N-Nitrierung 140  
 N-Oxid 14  
 NQ 4  
 NTO 7, 10  
 Nutzlast 122
- Octanitrocuban 7  
 Octogen 5  
 Octol 5  
 Ohrenschützer 148  
 ONC 7, 9, 10  
 O-Nitrierung 140

- Oszilloskop 109  
 Oxidator 40  
 oxidierende Baugruppen 155  
 Ozon 142  
 Ozonisierung 142  
  
 PBXN-109 5  
 Penetration 103  
 Penetrator 106  
 Pentaerythritol 5  
 Pentaerythritoltetranitrat 5  
 Pentazol-Verbindungen 126  
 Pentolite 5  
 Perchlorat 49  
 Perchlorat-freie Oxidatoren 156  
 Peroxide 12  
 PETN 4, 5, 47  
 Phasenumwandlung 11  
 Phenylpentazol 121  
 Phosphide 61  
 Phosphin 61  
 Phosphor 61  
 Photodiode 109  
 Pikrat-Salze 3  
 Pikrinsäure 2, 3  
 Plastifizierungsmittel 7  
 Polybutadien 40  
 Polycarbonmonofluoride 57  
 Polyisobutylen 7  
 polymerer Binder 146  
 polymerer Stickstoff 124  
 polymer-gebundene Explosivstoffe 6, 146  
 Polymorph 9, 12  
 Polystickstoff 124, 156  
 Polystickstoff-Verbindungen 119, 121, 122  
 post-detonation combustion 30  
 Power-Index 73  
 Pressen 145, 146  
 primäre Explosivstoffe 15, 17, 23, 31  
 Prisman 121  
 Projektil 48  
 projektilbildende Ladung 105  
 PTFE 57  
 PVC 51  
 Pyrotechnik 46  
 Pyrotechnika 17, 31  
 pyrotechnischer Zeitzündler 49  
  
 quantenchemische Rechnungen 113  
 Quecksilberfulminat 1, 2  
  
 RADEX 100  
 RADEX-Zelle 95  
 Rakete 36  
 Raketenantrieb 82  
 Raketengleichung 39  
 Raketentreibstoffe 17, 35, 40, 72, 82, 121  
 Raleigh-Gerade 80  
 RAM-Jet 40  
 Raschig-Verfahren 173  
 raucherzeugende Pyrotechnika 47  
 Rauch-Formulierung 60, 61  
 rauchfreie Verbrennung 123  
 Rauch-Granate 62  
 Rauchmunition 59, 61  
 Rayleigh-Gerade 20, 65  
 RDX 4, 5  
 Rechenverfahren 75  
 Reibeapparat 89  
 Reibeempfindlichkeit 18, 89, 90, 92, 99  
 Reibung 88  
 RFNA 43, 45  
 Ringspannung 117  
 Rohrdurchmesser 112  
 Rohrwaffen 33  
 roter Phosphor 59  
  
 Salpetersäure 140  
 Sandmeyer-Reaktion 171  
 Satellit 42  
 Sauerstoffbilanz 30, 41, 69, 125, 139, 153, 155  
 Schlag 88  
 Schlagempfindlichkeit 18, 89, 92, 99, 113, 115  
 Schlagenergie 89  
 Schmelzen 145  
 Schmelzgießen 66  
 Schmelztemperaturen 145  
 Schneckenextruder 146  
 Schnüffelnkörper 14  
 Schock-Adiabate 19, 64, 66, 80  
 Schockwelle 27, 28, 63, 64  
 Schockwellenfront 63  
 Schub 35, 38, 83  
 Schubmaximum 37  
 Schuhe 148  
 Schutzhandschuhe 148, 150  
 Schutzkleidung 29, 147, 148  
 Schwadenvolumen 17, 27  
 Schwarzkörperstrahlung 54, 58  
 Schwarzpulver 1, 32

- Schwermetalle 51  
 SCRAM-Jet 40  
 sekundäre Explosivstoffe 17, 26, 31  
 selektive Nitrierung 142  
 Semtex 6  
 Sensitivitätsparameter 113  
 Sensitivitätswerte 89  
 Shell-405 42  
 Sidewinder 53  
 Signal-Fackel 49  
 Signatur 123  
 signaturfreier Abbrand 122  
 Silane 42  
 Silber-Acetylid-Nitrat 24, 47  
 Silber-Nitraminotetrazolat 24, 25  
 SINOXID 47  
 SINTOX 48  
 small-scale-burning-Test 99  
 SORGUYL 12  
 Spatel 148  
 Spektralfarben 49  
 spezifische Energie 27, 107  
 spezifischer Impuls 34, 35, 38, 42, 46, 83, 84, 122, 123, 138, 155  
 spezifisches Volumen 64  
 Splittverteilung 149  
 Splitterwirkung 29, 147  
 Sprengelatine 3  
 Sprengkapsel 46  
 Springall-Roberts-Regeln 71  
 Stachel 102  
 Stahlhülseentest 93  
 Stahlhülseverfahren 18, 91  
 Standardbildungsenthalpien 76  
 Standoff-Abstand 103  
 Standoff-Verhalten 104  
 Stickstoffgehalt 119, 155  
 stickstoffreiche Moleküle 117, 154  
 stickstoffreiche Verbindungen 124, 125  
 Stickstofftriazid 120  
 Stoßwellenempfindlichkeit 98  
 Strahltriebwerk 40  
 Strahlungsintensität 55  
 Streak-Kamera 108  
 Strontium 51  
 Sublimationsenthalpien 76  
 Sulfaminsäure 144  
 Tarnnebel 58  
 TATB 4, 5  
 TATP 14  
 Täuschkörper 52, 53  
 Taylor-Welle 21  
 Tetrazen 23, 24, 48  
 Tetrazin 15, 132  
 Tetrazin-Ringsystem 132  
 Tetrazol 51  
 Tetrazol-Derivate 125  
 Tetrazol-Gerüst 128  
 Tetrazolverbindungen 125, 128, 129  
 Tetryl 3, 4  
 thermische Empfindlichkeit 89  
 thermische Leitfähigkeit 60  
 thermische Stabilität 91, 99, 100  
 Thermite 54  
 thermobare Waffen 159, 160  
 Thermodynamik 70, 72, 75  
 Thiosemicarbazid 126  
 Thyroxinsynthese 16  
 TNAZ 7, 9, 10, 143  
 TNT 4  
 Torpedo 30, 45  
 TORPEX 5, 30  
 Toxizität 153  
 Transportgenehmigung 100  
 Transportsicherheit 91  
 Treibladungspulver 17, 32, 33, 35, 72  
 Triacetontriperoxid 14  
 Triacetyltriazine 141  
 Triaminoguanidiniumazotetrazolat 34  
 Triaminoguanidiniumnitroformat 16  
 Triaminotrinitrobenzol 5  
 Triazol-Verbindungen 125  
 Trinitroazetidin 7, 9, 10, 143  
 Trinitroethanol 132, 133, 135, 136  
 Trinitroethyl 133, 134  
 Trinitroethyl-Einheit 132  
 Trinitroethyl-Verbindungen 125  
 Trinitromethan 135  
 Trinitrotoluol 3  
 triple bottom line 52  
 Trouton'sche-Regel 76  
 Tunnel 159  
 überexpandierenden Düse 37  
 UDMH 43  
 Umweltverträglichkeit 153
- TAG-DN 155  
 TAGNF 16, 41  
 taktische Raketen 122

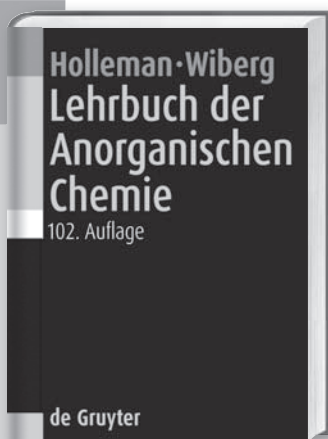
unexploded ordnance 32  
Unfallverletzungen 148  
UN-Richtlinien 94  
Unterdruck 160

Verbrennung 18, 82  
Verbrennungsenthalpie 71  
Verbrennungsgase 36  
Verbrennungsparameter 82  
Verdampfungsenthalpie 76, 78  
Vernebeln 58  
Vernebelungseffekt 60  
Vernebelungs-Szenario 59

Verzögerungssätze 48  
Vilsmeier-Reaktion 172

wärmeerzeugende Pyrotechnika 47, 48  
Wärmefluss 95  
Wärmeflusskurve 95  
Wärmekapazität 35, 74  
Wärmetauscher 45  
Wasserstoffbindungen 132  
Wasserstoffperoxid 42  
WFNA 45

Zinkperoxid 48  
Zweielektronenbindung 117



Nils Wiberg

## ■ Lehrbuch der Anorganischen Chemie

Begr. v. Arnold F. Holleman

Fortgef. v. Nils Wiberg / Egon Wiberg

Register von Gerd Fischer

102. stark umgearb. und verb. Aufl. März 2007.

XXXIX, 2149 Seiten. 403 Abb. 188 Tab. 6 Taf.

Gebunden.

ISBN 978-3-11-017770-1

Als „Bibel der Chemie“, vermittelt das Lehrbuch für Anorganische Chemie sowohl Grundlagen- als auch Stoffwissen der anorganischen und metallorganischen Chemie. Mit der 102. Auflage ist ein neues Werk entstanden, das zur umfassenden Prüfungsvorbereitung und als Nachschlagewerk bestimmt ist. Berücksichtigt wurden zahlreiche neuere Entdeckungen in der chemischen Forschung, u.a. die neuen Elementmodifikationen, Mehrfachbindungssysteme, Elementclusterverbindungen, Elementstickstoffverbindungen sowie die Superschweren Elemente. Alle Kapitel, die sich mit der Molekül-, Festkörper-, metallorganischen, bioanorganischen, technischen und Kernchemie der 114 bisher bekannten Elemente befassen, wurden auf den neuesten Stand der Wissenschaft gebracht.

- „Drei Lehrbücher in einem“: Grundlagen der Chemie - Elemente und Verbindungen der Anorganischen Chemie - Metallorganische Chemie
- Neu: umfassender Überblick über die Halogen- und Chalkogenverbindungen der Elemente; neu konzipierte zusammenfassende Kapitel über die schweren Chalkogene, Pentele, Tetrele, Triele und ihre Chemie; Neuorganisation zusammenfassender Überblicke über wichtige Verbindungsklassen, sowie ein Kapitel über superschwere Elemente
- Nutzbar auch als Nachschlagewerk mit aktuellen Literaturangaben und ausführlichem Register nebst einem enzyklopädischen Anhang

### Rezensionen

„Am Hollemann/Wiberg geht früher oder später kein Weg vorbei.“ *Thomas Lazar in: Naturwissenschaftliche Rundschau 12/2007*

„Der Kauf dieses Buchs ist uneingeschränkt zu empfehlen.“ *In: Chemical Mysteries 10/2007*

„Ein absoluter Klassiker! In dieser Informationsfülle zur anorganischen Chemie in nur einem Band [...] konkurrenzlos.“ *Hörning in: ezk-bibliotheksservice 7/2007*



de Gruyter  
Berlin · New York

www.degruyter.de